



# Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique : effet du molybdène

Hao Peng

## ► To cite this version:

Hao Peng. Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique : effet du molybdène. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066493 . tel-01165019

**HAL Id: tel-01165019**

**<https://theses.hal.science/tel-01165019>**

Submitted on 18 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE**  
**L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie physique – Chimie analytique

(ECOLE DOCTORALE 388 – Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)

Présentée par

**Hao PENG**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur  
acier inoxydable austénitique – Effet du molybdène**

Soutenue le 28/11/2014

Devant le jury composé de :

M. Roland Oltra	Directeur de Recherche Université de Bourgogne/CNRS	Rapporteur
M. Bernard Normand	Professeur Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Rapporteur
Mme. Sannakaisa Virtanen	Professeur Université d'Erlangen (Allemagne)	Examineur
M. François Huet	Professeur Université Pierre et Marie Curie	Examineur
M. Philippe Marcus	Directeur de Recherche Chimie ParisTech/CNRS	Directeur de Thèse
M. Vincent Maurice	Directeur de Recherche Chimie ParisTech/CNRS	Co-Directeur de Thèse



## Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le groupe de Physico-Chimie des Surfaces de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR CNRS 8247) à Chimie ParisTech sous la direction de Monsieur Philippe Marcus et Monsieur Vincent Maurice.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe Marcus pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces et d'avoir assuré la direction scientifique de ce travail. Merci à lui pour ses nombreux conseils et pour les différentes opportunités qu'il m'a offertes au cours de ces trois ans.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Vincent Maurice pour m'avoir fait partager toutes ses compétences techniques et scientifiques ayant permis le bon déroulement de cette thèse. Les nombreuses idées qu'il m'a proposées ont permis d'approfondir les interprétations et enrichir ce travail.

Je souhaite remercier Madame Lorena H. Klein, Madame Sandrine Zanna et Monsieur Antoine Seyeux pour m'avoir formé aux techniques, mais également pour leur soutien sans faille, leur gentillesse et leur disponibilité pendant ces 3 ans passés au laboratoire.

Un grand merci à Madame Sylvie Gandziarski et Madame Marie-José Michel pour leur aide administrative et leur disponibilité.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes du groupe PCS avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer, discuter et échanger sur mon sujet de thèse.

Enfin, j'exprime toute mon affection à ma famille et à mes amis qui ont partagé avec moi ce moment de vie.





## Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art et objectif de l'étude .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Introduction sur les aciers inoxydables.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Passivation des aciers inoxydables .....</b>	<b>6</b>
1.2.1. Alliage Fe-Cr.....	6
1.2.2. Alliage Fe-Cr-Ni .....	11
1.2.3. Alliage Fe-Cr-Ni-Mo.....	17
1.2.3.1. Aspects électrochimiques en milieu acide .....	17
1.2.3.2. Composition et épaisseur du film natif .....	19
1.2.3.3. Composition et épaisseur du film passif .....	20
1.2.3.4. Structure du film passif .....	26
1.2.3.5. Propriétés électroniques du film passif .....	27
<b>1.3. Effet de l'addition du Mo sur les aciers inoxydables .....</b>	<b>31</b>
<b>1.4. Objectif de l'étude.....</b>	<b>35</b>
<b>Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1. Etude électrochimique .....</b>	<b>37</b>
2.1.1. Cellule électrochimique classique .....	37
2.1.2. Cellule électrochimique du STM.....	38
<b>2.2. Microscopie à effet tunnel (STM).....</b>	<b>40</b>
2.2.1. Application électrochimique en milieu liquide (STM <i>in situ</i> ).....	40
2.2.2. Pointes STM .....	41
2.2.3. Appareillage utilisé.....	44
<b>2.3. Spectroscopie à effet tunnel (STS).....</b>	<b>45</b>
<b>2.4. Microscopie à force atomique (AFM) .....</b>	<b>47</b>
<b>2.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....</b>	<b>48</b>

<b>2.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)</b> .....	50
<b>2.7. Préparations de surface des échantillons</b> .....	51
2.7.1. Polissage mécanique.....	51
2.7.2. Polissage électrochimique .....	52
2.7.3. Recuit sous H <sub>2</sub> .....	53
<b>2.8. Conditions expérimentales</b> .....	54
2.8.1. Cristaux utilisés.....	54
2.8.2. Solutions utilisées.....	55
2.8.3. Protocole expérimental .....	55

## **Chapitre III : Etude *ex situ* de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) couverte par le film d'oxyde natif**..... 57

<b>3.1. Composition chimique</b> .....	57
3.1.1. Mesures ToF-SIMS .....	57
3.1.2. Mesures XPS .....	60
3.1.3. Modèle du film d'oxyde natif .....	63
<b>3.2. Caractéristiques morphologiques</b> .....	67
3.2.1. Mesures STM .....	67
3.2.2. Mesures AFM.....	70
<b>3.3. Caractéristique électronique</b> .....	73
<b>3.4. Comparaison des alliages FeCrNi(100) et FeCrNiMo(100) couverts par le film d'oxyde natif</b> .....	75
<b>3.5. Conclusion</b> .....	79

## **Chapitre IV: Etude *ex situ* de la couche passive formée sur l'alliage FeCrNiMo(100) en milieu acide**..... 81

<b>4.1. Etude électrochimique : courbes de polarisation</b> .....	81
4.1.1. Mesure en cellule électrochimique classique.....	81
4.1.2. Mesure en cellule électrochimique STM.....	84
<b>4.2. Composition chimique</b> .....	86

<b>4.2.1. Mesures ToF-SIMS .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures .....</b>	<b>90</b>
<b>4.2.1.3. Bilan comparatif des mesures ToF-SIMS.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2.2. Mesures XPS .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2.2.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures .....</b>	<b>95</b>
<b>4.2.2.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures .....</b>	<b>98</b>
<b>4.2.2.3. Bilan comparatif des mesures XPS .....</b>	<b>100</b>
<b>4.2.3. Modèle du film passif.....</b>	<b>101</b>
<b>4.3. Caractéristiques morphologiques.....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.1. Mesures STM .....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.1.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures .....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.1.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures .....</b>	<b>110</b>
<b>4.3.1.3. Bilan comparatif des mesures STM .....</b>	<b>112</b>
<b>4.3.2. Mesures AFM.....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.2.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures .....</b>	<b>113</b>
<b>4.3.2.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures .....</b>	<b>115</b>
<b>4.3.2.3. Bilan comparatif des mesures AFM .....</b>	<b>117</b>
<b>4.4. Caractéristique électronique .....</b>	<b>117</b>
<b>4.4.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures .....</b>	<b>117</b>
<b>4.4.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à <math>E_S = 500</math> mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures .....</b>	<b>120</b>
<b>4.4.3. Bilan comparatif des caractéristiques électroniques .....</b>	<b>122</b>

4.5. Comparaison des films passifs formés sur les alliages FeCrNi(100) et FeCrNiMo(100) en milieu acide .....	124
4.6. Conclusions .....	128
 <b>Chapitre V : Etude <i>in situ</i> par microscopie à effet tunnel de la nanostructure de la couche passive formée sur acier inoxydable .....</b>	<b>131</b>
5.1. Morphologie <i>in situ</i> dans le domaine cathodique de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) couvert par le film d'oxyde natif (Polarisation de la surface à $E_S = -350$ mV/ESH (-1100 mV/Pt)) .....	132
5.2. Morphologie <i>in situ</i> de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) polarisée dans le domaine pré-passif (Passivation de la surface à $E_S = -140$ mV/ESH (-890 mV/Pt))....	135
5.3. Morphologie <i>in situ</i> de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) polarisée dans le domaine passif .....	138
5.3.1. Passivation de la surface à $E_S = +250$ mV/ESH (-500 mV/Pt).....	138
5.3.2. Passivation de la surface à $E_S = +500$ mV/ESH (-250 mV/Pt).....	143
5.3.3. Passivation de la surface à $E_S = +750$ mV/ESH (0 mV/Pt) .....	148
5.4. Comparaison de la morphologie <i>in situ</i> des couches passives formées sur l'alliage FeCrNi(100) et l'alliage FeCrNiMo(100) .....	151
5.5. Conclusion.....	154
 <b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>157</b>
 <b>Annexes .....</b>	<b>161</b>
A1 – Effet tunnel et principe de la Microscopie à effet tunnel (STM).....	161
A2 – Principe de la microscopie à force atomique (AFM) .....	164
A3 – Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	165
A4 – Principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) .....	167
 <b>Références .....</b>	<b>171</b>

## Introduction générale

Le molybdène est connu pour son effet bénéfique sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Il améliore considérablement la résistance à la corrosion des aciers ferritiques et austénitiques dans les solutions acides et les solutions contenant des ions  $\text{Cl}^-$  et il est souvent ajouté à ces aciers pour améliorer leur résistance à la corrosion localisée par piqûres en milieu chloruré. Cependant, les études publiées qui ont été réalisées au moyen de techniques d'analyse de surface sur les alliages contenant du molybdène donnent des conclusions contradictoires quant à l'enrichissement possible de cet élément d'alliage dans les films passifs. De plus, la présence et la nature des espèces formées par le Mo dans le film passif formé sur un acier inoxydable sont encore vivement débattues et, par conséquent, l'explication de l'effet de Mo sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables reste un sujet d'étude et de discussion tout à fait actuel. Par ailleurs, il n'y a aucune donnée disponible sur la structure à l'échelle nanométrique de surfaces d'aciers inoxydables contenant du molybdène et sur l'effet éventuel de cet élément sur la nanostructure du film passif.

Cette thèse a eu pour objectifs d'étudier la composition chimique et la nanostructure du film passif formé sur un acier inoxydable austénitique, et d'élucider l'effet du molybdène. Elle a été réalisée sur des monocristaux d'orientation cristallographique bien définie afin de s'affranchir de l'influence des défauts de microstructure des substrats et de bien contrôler la surface.

Les résultats de ce travail sont présentés en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de l'état de l'art des connaissances sur la passivation des aciers inoxydables. Il résume les travaux d'études sur l'aspect électrochimique en milieu acide des alliages Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo, ainsi que la composition, l'épaisseur, la structure et les propriétés électroniques des films passifs formés sur ces alliages. Les principaux modèles de l'effet de l'addition du Mo sur les aciers inoxydables sont récapitulés dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques et conditions expérimentales utilisées dans cette étude. L'électrochimie est utilisée pour identifier les caractéristiques

électrochimiques de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo passivé en solution aqueuse. Les caractéristiques chimiques des surfaces et interfaces sont analysées par XPS (Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) et ToF-SIMS (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol). Les microscopies à champ proche (STM (Microscopie à effet tunnel) et AFM (Microscopie à force atomique)) sont utilisées pour examiner la morphologie nanométrique des surfaces passivées. Le STS (Spectroscopie à effet tunnel) est utilisé pour caractériser les propriétés électroniques de ces films. Ce chapitre présente également la méthode de préparation de la surface des monocristaux utilisés dans cette étude, qui est très critique pour les mesures STM. L'épaisseur des films de surface étant de 1~3 nm dans le cas des aciers inoxydables, il était nécessaire d'utiliser des techniques particulièrement bien adaptées à l'étude des films ultra minces.

Dans les troisième et quatrième chapitres, nous présentons les caractérisations de la composition chimique, de la nanostructure et des propriétés électroniques des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour des temps de passivation différents (2 et 20 heures), et les comparons à celles du film d'oxyde natif formé sur ce même alliage. Nous présentons dans un premier temps les mesures ToF-SIMS et XPS de la composition chimique des films d'oxyde natif et passifs. Puis, nous présentons les mesures topographiques réalisées par deux techniques d'imagerie (*ex situ* STM et AFM). Enfin, les données STS sur les propriétés électroniques de ces films sont présentées.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats des études STM *in situ* sur les modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte par un film d'oxyde natif. Nous présentons les images topographiques obtenues par STM sous contrôle du potentiel électrochimique (EC-STM) sur les films obtenus après polarisation de la surface à différents potentiels dans les domaines pré-passif et passif. L'effet du potentiel de polarisation ainsi que l'effet du temps de vieillissement sur la nanostructure du film sont discutés en comparant les différents films formés.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur un alliage Fe-18Cr-13Ni(100) pour discuter l'effet du molybdène sur la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable austénitique.

Une conclusion générale clôt la présentation de cette étude.





# Chapitre I : Etat de l'art et objectif de l'étude

## 1.1. Introduction sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables, couramment appelés aciers inox, sont une famille d'alliages base fer auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5% en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur "inoxydabilité", c'est-à-dire leur résistance à la corrosion.

Cette famille d'alliages doit ses bonnes propriétés de corrosion à une couche mince et résistante de produits de réaction qui se forme sur les surfaces exposées et réduit considérablement leur vitesse de dissolution. Ce phénomène est appelé passivation. Le film passif a seulement quelques couches atomiques d'épaisseur. Ses propriétés et sa stabilité dépendent de la composition de l'alliage et de l'électrolyte [Olefjord, 1980].

Une passivité satisfaisante est généralement atteinte pour les alliages Fe-Cr contenant plus de 12% de chrome en milieu neutre. Dans les solutions acides ou basiques et également dans des solutions aqueuses neutres contenant des ions halogènes (*e.g.*  $\text{Cl}^-$ ), d'autres éléments d'addition sont nécessaires pour assurer une passivité durable. Les éléments d'addition les plus efficaces à cet égard sont le nickel et le molybdène mais des améliorations secondaires peuvent également être réalisées avec du silicium, du cuivre et de l'azote [Olefjord, 1980 ; Olsson, 2003].

Il est bien connu que pour les alliages inoxydables la transition passive autour de 12% de Cr est assez abrupte. Elle est exprimée par le potentiel de passivation ( $E_p$ ). L'apparition de ce comportement de transition est insensible à la composition de l'alliage (en dehors de Cr) et est probablement quasi indépendante de la température [Sieradzki, 1986]. Cependant, les études plus récentes sur la modélisation et la simulation de la dissolution sélective et de la passivation des alliages Fe-Cr montrent que cette transition n'est pas à 12% dans tous les milieux, et n'est pas si abrupte [Legrand, 2002 ; Diawara, 2006].

Le film formé à l'air est généralement stable dans les environnements où l'oxyde de fer n'est pas dissous, tels que dans des solutions neutres sans anions agressifs. Ainsi, la

composition moyenne des éléments métalliques dans le film passif à la surface de l'alliage est parfois similaire à la composition de l'acier sous-jacent et la clarification du rôle bénéfique des composants de l'acier, tels que le chrome, peut-être difficile. En milieu acide, le fer oxydé est dissous, mais le chrome oxydé est relativement stable, et donc un film passif enrichi en chrome a été identifié [Hashimoto, 2007]. Ceci peut expliquer l'existence de résultats abondants sur les aciers inoxydables en milieu acide.

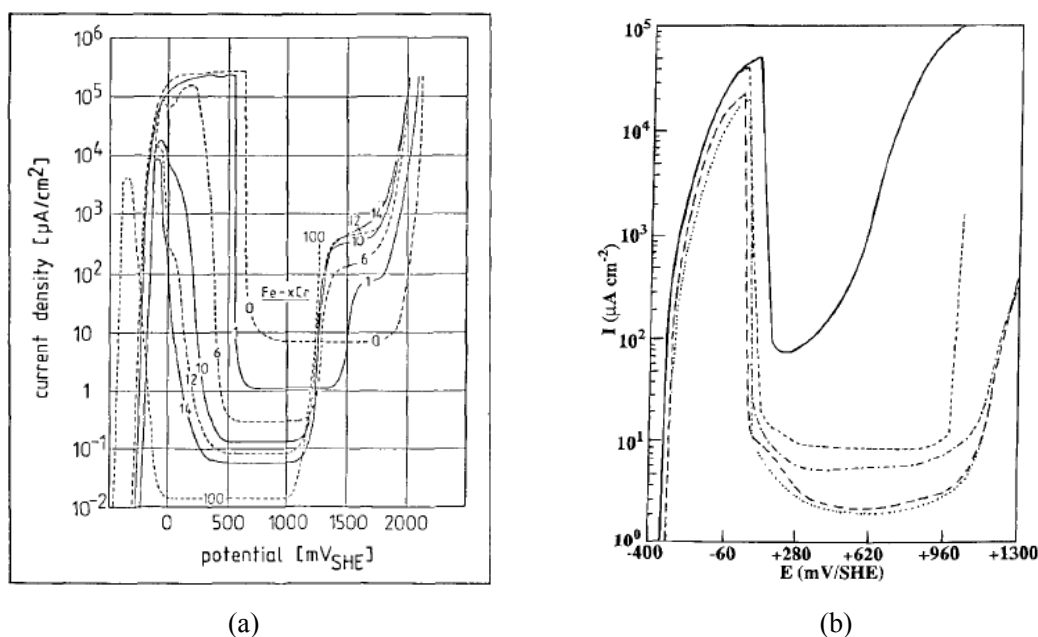
Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter l'état de l'art des connaissances sur la passivation des aciers inoxydables. L'électrochimie (*e.g.* polarisation potentiodynamique, passivation potentiostatique) est utilisée pour identifier les caractéristiques électrochimiques des aciers inoxydables passivés en solution aqueuse et élucider les effets des éléments d'alliages. Les techniques d'analyse de surface (*e.g.* spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ; spectroscopie d'électrons Auger) sont utilisées pour analyser les éléments présents, leurs distributions et leurs états chimiques dans les films passifs formés sur les aciers inoxydables (et dans les couches modifiées au-dessous du film passif). Les microscopies à champ proche (*e.g.* microscopie à effet tunnel ; microscopie à force atomique) sont utilisées pour examiner la morphologie nanométrique des films passifs. En plus, la spectroscopie de photocourant électrochimique et la spectroscopie à effet tunnel sont utilisés pour caractériser les propriétés électroniques de ces films.

Dans le but d'étudier l'effet de Mo sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, nous incluons plus de détails dans la partie traitant de l'alliage Fe-Cr-Ni-Mo.

## **1.2. Passivation des aciers inoxydables**

### **1.2.1. Alliage Fe-Cr**

#### **Aspects électrochimiques en milieu acide**



**Figure 1.1 :** (a) Densités de courant stationnaires en fonction du potentiel dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 25°C pour Fe, Cr et les alliages Fe-xCr (x en pourcentage en poids) [Kirchheim, 1989] ; (b) Courbes de polarisation enregistrées à 1 V/h pour l'alliage Fe-17Cr dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,02 M, 0,2 M, 0,3 M et 0,4 M NaCl [Yang, 1994b]

La Figure 1.1 montre des courbes de polarisation enregistrées pour les métaux purs Fe et Cr et les alliages Fe-Cr en milieu acide avec (b) ou sans (a) ions  $\text{Cl}^-$ . Les courbes dans la Figure 1.1 (a) montrent toutes les caractéristiques connues des alliages Fe-Cr, *i.e.* une diminution du potentiel de passivation, de la densité de courant critique de passivation (maximum dans la région active des courbes de polarisation) et de la densité de courant passive avec l'augmentation de la teneur en Cr, et l'apparition de la passivité secondaire à environ 1,2 V/ESH en raison du début de la formation de  $\text{CrO}_4^{2-}$  [Kirchheim, 1989]. Une courbe similaire est obtenue pour l'alliage monocristallin Fe-22Cr(100) dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Maurice, 1996].

La Figure 1.1 (b) montre les courbes potentiodynamiques à 1 V/h pour l'alliage Fe-17Cr dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec diverses concentrations de NaCl (0 ; 0,02 ; 0,2 ; 0,3 ; et 0,4 M). Un pic d'activation est toujours observé. Plus la concentration de NaCl est élevée, plus la densité de courant correspondant au maximum du pic et plus le courant résiduel après passivation sont élevés [Yang, 1994b].

### Composition et épaisseur du film passif

Il est généralement admis que les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr sont enrichis en oxyde de chrome trivalent (principalement dans la partie interne des films, selon certains

auteurs) et présentent une épaisseur de 1 à 3 nm [Mischler, 1991]. D'autres questions importantes sont encore en discussion, tels que la structure de ces films, leur degré d'hydratation, la présence de chrome hexavalent, et la composition de l'interface métallique [Yang, 1994].

Selon les résultats XPS, le chrome est présent à l'état de valence +3 ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Pour le fer, certains auteurs ont constaté qu'il se présente à l'état de valence +2 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et +3 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [Asami, 1978 ; Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Marcus, 1988 ; Kirchheim, 1989 ; Yang, 1994 ; Yang, 1994b], alors que d'autres ont constaté qu'il n'existe qu'à l'état de valence +3 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [Calinski, 1989 ; Maurice, 1996]. L'état de valence du fer semble être affecté par le potentiel de passivation et le temps de passivation (ou temps de vieillissement). Par exemple, Yang *et al.* ont trouvé que  $\text{Fe}^{2+}$  n'est plus détectable pour un temps de passivation assez long (> 24 h) [Yang, 1994 ; Yang, 1994b].

Hashimoto et Asami ont indiqué que les films passifs formés sur les aciers inoxydables Fe-Cr contenant 12,5 at.% de chrome ou plus dans 1 M HCl [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b] ou dans 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Asami, 1978] sont constitués principalement d'oxyhydroxyde de chrome hydraté,  $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où x et n changent avec la composition de l'alliage et les conditions de formation de film (*e.g.* potentiel de passivation).

Marcus et Olefjord ont montré dans une recherche collective européenne (principalement par AES et ESCA) que le film formé sur la surface de l'alliage Fe-17Cr après polissage mécanique se compose principalement d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Après passivation dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'oxyde et l'hydroxyde de chrome sont les composés principaux [Marcus, 1988].

Calinski et Strehblow ont montré par ISS (*Ion Scattering Spectroscopy*) que Cr est accumulé au centre du film passif formé dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ils présument un déplacement du profil ISS de Cr vers l'extérieur pour le temps de passivation supérieur à 2 heures [Calinski, 1989].

Maurice *et al.* ont constaté par mesure XPS résolue en angle (*angle-resolved XPS*) que le film passif formé sur un alliage monocristallin Fe-22Cr(110) dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être décrit par un modèle de couche duplex avec une couche interne constituée d'un mélange de chrome oxydé ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et de fer oxydé ( $\text{Fe}^{3+}$ ) enrichi en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et une couche externe constituée

essentiellement d'hydroxyde de chrome. La couche interne d'oxyde de chrome contient des ligands  $\text{OH}^-$  [Maurice, 1996].

Cette structure duplex est confirmée par d'autres auteurs. Hakiki *et al.* ont montré par analyse en profondeur que les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr dans une solution tampon ( $0,05 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,075 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) révèlent un caractère duplex. La région externe du film passif, quelle que soit la teneur en chrome, est toujours un oxyde de fer de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en milieu neutre ou alcalin. Inversement, le chrome a une grande influence sur la composition chimique de la région interne du film passif. Dans cette région, l'oxyde est un mélange de chrome et de fer qui s'enrichit en chrome avec une concentration croissante de chrome dans l'alliage [Hakiki, 1995].

La composition chimique du film passif sur les alliages Fe-Cr dépend fortement de la concentration en chrome [Hakiki, 1995]. Pour une concentration en chrome du substrat donnée, la teneur en chrome du film passif augmente lorsque le potentiel augmente [Maurice, 1996].

L'enrichissement en chrome est lié à la stabilité de l'oxyde de chrome (ou à sa dissolution lente dans l'acide), la mobilité plus basse du chrome dans le film, la dissolution préférentielle de fer vers l'électrolyte et la dissolution de l'oxyde de fer en milieu acide [Maurice, 1996].

Les données de l'analyse de surface (XPS, AES, ou SIMS) sur la composition et l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr dans différents milieux sont compilées dans le Tableau 1.1.

Alliage	Electrolyte, potentiel et temps de passivation	%Cr dans le film	Epaisseur (nm)	Référence
Fe-6Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 750 mV/ESH, >28 h	46	1,9	Kirchheim, 1989
Fe-10Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 750 mV/ESH, >28 h	54	1,7	
Fe-17Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 5 min	34	2,8	Yang, 1994b
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 20 min	55	2,6	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 1 h	65	2,6	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 24 h	82	2,7	
Fe-17Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	70	2,4	Marcus, 1988
Fe-17Cr	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 750 mV/ESH, 1 h	non renseigné	2,0	Castle, 1989
	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 920 mV/ESH, 1 h	non renseigné	3,5	
Fe-18Cr	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 750 mV/ESH, >28 h	65	2,3	Kirchheim, 1989
Fe-22Cr(110)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 20 min	60	1,7	Maurice, 1996
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 2 h	61	1,6	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 22 h	65	1,4	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 63 h	65	1,5	
Fe-18Cr(100)	1 M KOH, -200 mV/ECS, 1 h	45	3,5 ± 0,5	Thierry, 1988
	1 M KOH, -200 mV/ECS, 24 h	48	3,5 ± 0,5	

**Tableau 1.1 :** Comparaison des données sur la composition et l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr dans différents milieux obtenues par analyse de surface (XPS, AES, ou SIMS)

Il est généralement admis que l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr est de 1~3 nm et dépend de potentiel appliqué. Pour une concentration en chrome du substrat donnée, l'épaisseur du film passif augmente lorsque le potentiel augmente [Maurice, 1996]. Les films passifs formés en milieu acide sont généralement plus minces que ceux formés en milieux neutre ou alcalin car la dissolution en milieux neutre ou alcalin sont moins importantes [Jin, 1990 ; Olsson, 2003].

Olefjord a montré que pour l'alliage Fe-28Cr polarisé dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2 min à 5 h, l'épaisseur du film est pratiquement indépendante du temps, mais elle augmente de façon marquée avec l'augmentation de potentiel [Olefjord, 1980]. Maurice *et al.* ont constaté, basé sur le modèle de couche duplex mentionné précédemment, que le vieillissement à +500 mV/ESH dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 20 min à 63 h de l'alliage Fe-22Cr provoque un épaissement de la couche interne de l'oxyde, tandis que l'épaisseur de la couche externe de l'hydroxyde est réduite [Maurice, 1996].

### Structure du film passif

Mcbee et Kruger ont étudié par diffraction d'électrons les films passifs formés sur des alliages Fe-Cr à divers teneurs en Cr (5%, 12%, 19%, 24%) polarisés anodiquement dans 0,5

M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les diffractogrammes obtenus montrent que l'aptitude à développer une relation épitaxiale avec les substrats est généralement d'autant moindre que la teneur en chrome est grande [Mcbee, 1972].

Une transition de l'oxyde spinelle bien orientée à l'oxyde amorphe a été observée pour une teneur en Cr de *ca.* 12% dans l'alliage [Mcbee, 1972]. Il a été suggéré que les propriétés de cette structure amorphe du film permettraient d'adopter divers arrangements atomiques et que cette flexibilité structurale pourrait être à l'origine de la protection de la couche passive contre la corrosion par piqûres [Maurice, 1996].

L'application plus récente de techniques analytiques de surface (*e.g.* STM) a montré que les films anodiques sur des alliages Fe-Cr ont une structure nanocristalline qui ressemble à celle des oxydes constituants.

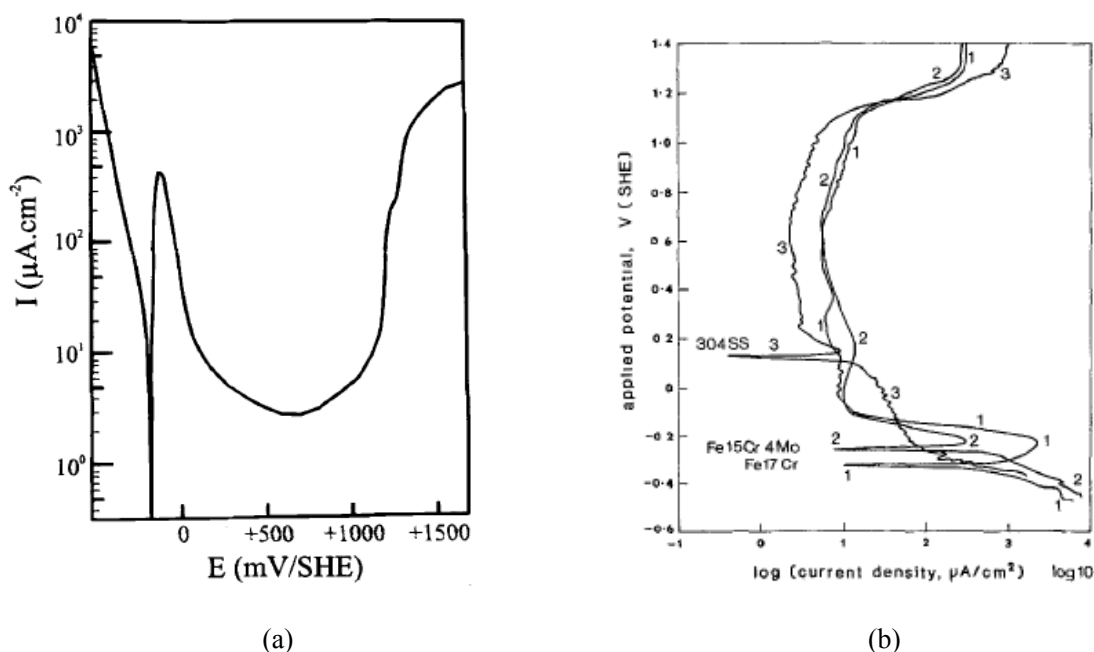
Ryan *et al.* ont étudié *in situ* la passivation des alliages Fe-Cr, déposés par pulvérisation par faisceau d'ions (*IBS, Ion-beam Sputtering*), par STM dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Des surfaces du film hautement cristallines ont été observées sur les alliages à faibles teneurs en Cr tels que de 13,8%. La quantité de désordre augmente brusquement entre 14,7 et 16,5% de Cr. Ils ont donc conclu qu'à des teneurs en Cr relativement faibles les surfaces de films montrent de l'ordre à longue distance mais qu'à des teneurs en Cr plus élevées, seul l'ordre à courte distance est observé [Ryan, 1994].

Dans une étude sur le film passif formé sur un alliage monocristallin Fe-22Cr(110) dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Maurice *et al.* ont montré qu'à l'échelle atomique, le caractère non cristallin du film passif est mis en évidence après polarisation pendant 2 h à +500 mV/ESH. La polarisation plus prolongée (vieillessement) favorise un processus de cristallisation démontré par la présence de zones cristallines épitaxiales compatibles avec le sous-réseau d'oxygène de la structure de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Maurice, 1996].

### **1.2.2. Alliage Fe-Cr-Ni**

#### **Aspects électrochimiques en milieu acide**





**Figure 1.2 :** (a) Courbe de polarisation de l'électrode Fe-18Cr-13Ni(100) dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mV/s) [Maurice, 1998] ; (b) Courbes de polarisation pour les échantillons Fe-17Cr, Fe-15Cr-4Mo et Fe-19Cr-10Ni dans 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 mV/min) [Castle, 1990]

La Figure 1.2 montre des courbes de polarisation enregistrées pour les alliages Fe-Cr, Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Mo en milieu acide. Sur un alliage austénitique Fe-18Cr-13Ni monocristallin orienté (100) (*cf.* Figure 1.2 (a)), la courbe I-E enregistrée dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> révèle un pic d'activité élevé, une région passive ( $-100 < E < 800$  mV/ESH), et une région transpassive [Maurice, 1998]. Nanjo *et al.* ont obtenu la courbe similaire sur un acier inoxydable 304 déposé par pulvérisation par faisceau d'ions et polarisé dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Nanjo, 1997].

Les courbes de polarisation obtenues par Castle et Qiu (*cf.* Figure 1.2 (b)) montrent que l'addition de Ni dans l'alliage Fe-Cr non seulement diminue le pic de densité de courant de passivation de plus de deux ordres de grandeur, mais aussi décale le potentiel de corrosion de manière très positive. De plus, comparé à l'alliage Fe-Cr, l'alliage contenant du Ni atteint l'état stationnaire beaucoup plus rapidement [Castle, 1990].

### Composition et épaisseur du film passif

Maurice *et al.* ont étudié, par mesure XPS résolue en angle, le film passif formé sur un alliage monocristallin Fe-18Cr-13Ni(100) par polarisation anodique à +500 mV/ESH dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ils indiquent que, comme pour l'alliage Fe-Cr [Maurice, 1996], le film peut être décrit par un modèle de couche duplex avec une couche externe constituée essentiellement

d'hydroxyde de chrome et une couche interne constituée d'un mélange de chrome oxydé ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et de fer oxydé ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et contenant des ligands  $\text{OH}^-$ . Le temps de passivation (vieillessement) favorise le développement de la partie interne d'oxyde. Cette modification implique également un enrichissement accru en  $\text{Cr}^{3+}$  dans la partie interne d'oxyde, alors qu'aucune variation significative de  $\text{Cr}^{\text{met}}$  contenu dans la phase métallique sous le film n'est détectée [Maurice, 1998]. Cette structure duplex est confirmée par d'autres auteurs [Castle, 1977 ; Brooks, 1986 ; Marcus, 1992 ; Hakiki, 1995 ; Hakiki, 1998].

Marcus et Grimal ont constaté que le film passif formé sur un monocristal d'alliage base nickel Ni-21Cr-8Fe(100) dans 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a une structure duplex avec une couche d'oxyde (96%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à l'intérieur du film et une couche d'hydroxyde [ $\approx 100\% \text{Cr}(\text{OH})_3$ ] à la surface [Marcus, 1992].

Hakiki *et al.* ont montré par analyse en profondeur que les films passifs formés sur un alliage inoxydable 304 dans une solution tampon (0,05 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ont un caractère duplex. Le film passif formé à 0,3 V est composé d'une région très mince d'oxyde de chrome qui est présent à proximité du substrat métallique et d'une région externe constituée d'un mélange d'oxydes de fer et de nickel. Le film formé à 0,8 V montre l'existence d'une couche externe dont le contenu de fer est représentatif de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Hakiki, 1995 ; Hakiki, 1998].

Comme pour les alliages Fe-Cr, Cr est enrichi dans le film passif sur les alliages Fe-Cr-Ni [Castle, 1977 ; Castle, 1990 ; Marcus, 1992 ; Maurice, 1998 ; Hakiki, 1995 ; Hakiki, 1998]. Plusieurs auteurs ont constaté que le nickel est présent uniquement en quantités infimes dans le film passif sur l'acier inoxydable 304 [Brooks, 1986 ; Castle, 1990] ou sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni [Maurice, 1998], le Ni ayant été observé avec un très faible rapport XPS signal/bruit. D'autres auteurs concluent que l'oxyde de nickel n'est pas détecté dans le film passif [Olefjord, 1980 ; De Vito, 1992 ; Marcus, 1992], les ions de Ni dans le film passif étaient en deçà de la limite de détection du spectromètre, soit  $< 1\%$  [Castle, 1990]. Hashimoto *et al.* ont expliqué que le nickel contenu dans l'acier est généralement plus noble que les autres composants d'aciers et donc n'est pas oxydé [Hashimoto, 2007].

Les auteurs s'accordent pour conclure qu'il y a un enrichissement significatif de nickel dans les premières couches métalliques au dessous du film passif sur les alliages Fe-Cr-Ni

[Olefjord, 1980 ; Kirchheim, 1989 ; Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Maurice, 1998]. Castle et Qiu ont constaté que cet enrichissement de nickel dépend du temps de polarisation. Dans leur étude, aucun enrichissement ou appauvrissement significatif en Ni dans la phase métallique au dessous du film passif n'a été observé pour l'acier inoxydable 304 après 1 heure de polarisation dans 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant, après 69 heures de polarisation, le profil XPS en profondeur a montré un enrichissement notable en Ni et un léger appauvrissement en Cr dans la phase métallique. Ils ont conclu que le comportement de dissolution de l'acier Fe-Cr-Ni change avec le temps, depuis la dissolution sélective initiale de Ni jusqu'à la dissolution sélective finale de Fe, qui serait responsable de l'enrichissement en Cr dans le film passif. L'enrichissement en Ni métallique sous le film passif est expliqué en termes d'oxydation sélective [Castle, 1990].

Selon Kirchheim *et al.*, l'enrichissement en nickel dans le métal à l'interface métal/oxyde serait associé à un faible taux de transfert de Ni dans l'oxyde. Ce comportement serait dû à la plus faible stabilité de NiO par rapport aux oxydes de Fe, Cr et Mo [Kirchheim, 1989].

La présence de Cr<sup>6+</sup> dans le film passif sur l'alliage Fe-Cr-Ni est controversée. Brooks *et al.* ont constaté par une étude sur l'acier inoxydable 304 dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,35 M NaCl que le film est enrichi en CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> au dessous de la couche externe riche en Fe et est formé à l'état solide par la réaction de Cr(OH)<sub>3</sub> avec de l'eau de réseau (*lattice water*). Bien que la couche barrière d'oxyde de chrome est le principal moyen de passivation, l'incorporation de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bipolarise le film passif et, par conséquent, accroît le processus de déprotonation, ce qui conduit à une nouvelle croissance dans la couche barrière et empêcherait l'intrusion des ions OH<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> [Brooks, 1986].

Halada et Clayton ont effectué une étude sur les films anodiques formés sur un alliage Fe-19Cr-9Ni dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ils ont indiqué que la concentration de chrome hexavalent (Cr<sup>6+</sup>) peut être sous-estimée par l'analyse XPS des films de produits de corrosion en raison de la combinaison d'un faible rapport signal/bruit et de la photoréduction induite par les rayons X. Les produits de la réduction des espèces du chrome hexavalent seraient le chrome tétravalent (CrO<sub>2</sub>) comme produit intermédiaire qui subirait une réduction continue en chrome trivalent par irradiation X ou par réaction avec de l'eau adsorbée pour former CrOOH [Halada,

1991].

Les données d'analyse de surface sur l'épaisseur des films natifs et passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni sont compilées dans le Tableau 1.2.

Alliage	Electrolyte, potentiel et temps de polarisation	Epaisseur (nm)	Référence
Fe-18Cr-13Ni(100)	Oxyde natif	1,8~2,0	Maurice, 1998
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 20 min	2,3	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 2 h	2,4	
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500 mV/ESH, 20 h	2,2	
Ni-21Cr-8Fe(100)	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 300 mV/ESH, 30 min	1,1	Marcus, 1992
	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 300 mV/ESH, 30 min	1,3	
Fe-19Cr-10Ni	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 60 min	1,4	De Vito, 1992
Fe-18Cr-9Ni	10% HNO <sub>3</sub> , 1 h	3,5	Asami, 1979
	30% HNO <sub>3</sub> , 1 h	3,4	

**Tableau 1.2 :** Comparaison des données sur l'épaisseur des films natifs et passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni obtenues par analyse de surface

Okamoto *et al.* ont montré que l'épaisseur du film passif sur l'alliage Fe-Cr-Ni augmente de façon continue avec l'augmentation de potentiel [Okamoto, 1973]. Comme pour l'alliage Fe-Cr [Maurice, 1996], Maurice *et al.* ont conclu, basé sur le modèle de couche duplex, que lorsque le temps de passivation augmente, l'épaisseur totale de la couche passive reste presque constante (2,2~2,4 nm), mais l'épaisseur de la partie externe d'hydroxyde diminue et celle de la partie interne d'oxyde augmente [Maurice, 1998].

### Structure du film passif

Les premières études réalisées sur les alliages Fe-Cr-Ni par diffraction d'électrons ont conclu que le film passif était amorphe ou microcristallin (ou vitreux), et il en a été déduit que le film était constitué d'oxydes hydratés.

Okamoto *et al.* [Okamoto, 1973] ont montré que le film passif sur un acier inoxydable 304 et un alliage Fe-18Cr-8Ni dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contient une quantité d'eau liée (*bound water*) qui est dépendante de son potentiel de formation. Plus positif est le potentiel, plus faible est la concentration en l'eau liée. Les auteurs suggèrent que, à partir d'un potentiel

critique ( $E_{\text{crit}} = 0,4 \text{ V/ESC}$ ), lorsque l'adsorption d'un anion (*e.g.*  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se produit, la déshydratation de l'eau provenant de la croissance du film est accélérée et le pont hydroxo (-M-OH-M-) est diminué. La diminution du nombre de points actifs correspondant à la partie non développée du pont hydroxo ou de la molécule d'eau adsorbée et l'accélération de la croissance du film peuvent contribuer fortement à sa résistance à la corrosion sèche et humide [Okamoto, 1970]. Il a été conclu qu'il existerait donc deux types de film dépendant de leur potentiel de formation, et le paramètre le plus important dans le contrôle de la résistance à la corrosion de l'acier serait dû à la nature amorphe du film dans lequel l'eau liée est incluse [Okamoto, 1973].

Castle et Clayton ont démontré que le film de surface formé par immersion de l'acier inoxydable dans l'eau a une structure duplex, dont seule la couche interne est enrichie en chrome. La couche externe est riche en ions  $\text{OH}^-$  et serait en fait la couche d'eau liée rapporté par Okamoto [Castle, 1977].

D'après les données RHEED, des composés de Cr cristallisés ont été trouvés (dans la partie interne) dans des films passifs formés dans la solution contenant  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  et pas dans les films formés dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Brooks, 1986].

L'application plus récente de l'analyse de surface par STM au film passif formé sur un alliage monocristallin Fe-18Cr-13Ni(100) dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a permis d'obtenir des images à haute résolution qui révèlent que le vieillissement sous polarisation provoque une cristallisation de la couche interne d'oxyde de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en épitaxie avec le substrat. L'extension latérale de ces zones cristallines est augmentée par le vieillissement sous polarisation [Maurice, 1998].

Sur le même alliage et dans la même solution, Massoud *et al.* ont montré par STM *in situ* que la formation des zones cristallisées requiert des temps de polarisation assez longs (supérieurs à 2~3 heures). Ce vieillissement est nécessaire pour que les nanocristaux de la couche interne soient suffisamment développés et la couche externe soit assez mince pour permettre l'émergence locale des nanocristaux. Outre l'effet du temps qui semble déterminant pour observer le réseau cristallin, l'effet du potentiel de passivation semble également jouer un rôle. En effet les mesures suggèrent que lorsque le potentiel augmente la cristallisation du film devient plus rapide. Le réseau cristallin observé est hexagonal, et en bon accord avec le

sous-réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté suivant le plan de base (0001). Les zones cristallisées sont séparées par des zones non ordonnées attribuées à  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [Massoud, 2013].

Nanjo *et al.* concluent que la surface de l'acier inoxydable 304 déposé par pulvérisation peut être visualisée par STM à résolution atomique après passivation dans 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le film passif est initialement désordonné mais devient ordonné après quelques heures [Nanjo, 1997]. La cristallisation du film semble être plus rapide sur l'alliage 304 que sur l'alliage binaire de Fe-Cr [Maurice, 1996 ; Maurice, 1998] et les structures qui en résultent montrent un ordre à beaucoup plus longue distance comparées à celles observées par Ryan *et al.* pour les alliages Fe-Cr (*cf.* 1.2.1).

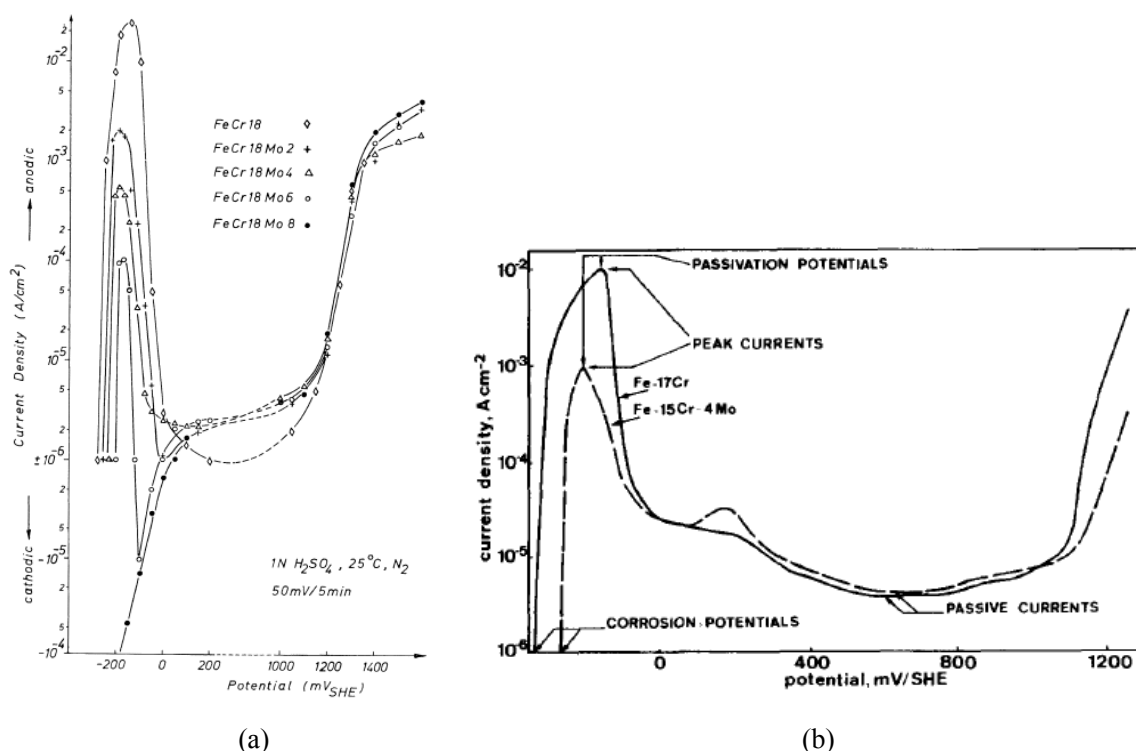
Fan et Brad ont montré que la corrosion des aciers inoxydables 304 dans un milieu  $\text{Cl}^-$  tamponné semble initiée sur les défauts ou les bords de marche. La corrosion étendue conduit le plus souvent à une structure en monticule, avec quelques marches ou crêtes dispersées et réparties de façon aléatoire. La vitesse de corrosion des alliages inoxydables 304 augmente avec la diminution de pH [Fan, 1989].

### **1.2.3. Alliage Fe-Cr-Ni-Mo**

Les propriétés des aciers inoxydables, dont la résistance à la corrosion, sont fortement influencées par leur composition chimique. Le nickel et le molybdène sont particulièrement importants dans cet aspect. C'est la présence de nickel qui fait la distinction entre les nuances austénitiques et ferritiques alors que la présence de molybdène distingue les aciers inoxydables austénitiques 316 de 304 [Hakiki, 1998].

Le Mo améliore considérablement la résistance à la corrosion des aciers ferritiques et austénitiques dans les solutions acides et les solutions contenant des ions  $\text{Cl}^-$  [Ameer, 2004 ; Pardo, 2008b] et il est souvent ajouté à des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques pour améliorer leur résistance à la corrosion par piqûres en milieu chloruré [Mischler, 1991].

#### **1.2.3.1. Aspects électrochimiques en milieu acide**



**Figure 1.3 :** (a) Courbes de polarisation pour les alliages Fe-18Cr avec différentes teneurs de Mo dans 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25°C [Rockel, 1973] ; (b) Courbes de polarisation des alliages Fe-17Cr et Fe-15Cr-4Mo (0,5 M  $H_2SO_4$ , 20 mV/min) [Marcus, 1988]

Le molybdène produit une modification sensible dans la courbe de polarisation observée par plusieurs auteurs [Rockel, 1973 ; Olefjord, 1980 ; Marcus, 1988]. La Figure 1.3 montre des courbes de polarisation enregistrées pour les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Mo en milieu acide. La Figure 1.3 (a) montre que l'effet de Mo est le plus significatif dans la région de dissolution anodique active où il diminue la densité de courant critique. Aucun effet significatif sur la densité de courant dans la région passive ni dans la région transpassive n'est observé lorsqu'on varie la teneur en Mo. Toutefois, avec l'augmentation de Mo, la région passive est élargie et la région active est rétrécie. Ce comportement a conduit à la conclusion que le Mo accélère le processus de passivation.

Les auteurs s'accordent pour dire que l'addition de molybdène diminue la densité de courant dans la région active d'environ un ordre de grandeur pour les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni [Rockel, 1973 ; Olefjord, 1980 ; Marcus, 1988 ; Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008]. Ainsi, le Mo affecte le courant au pic de passivation, mais il n'a aucun effet, ou seulement un effet mineur, sur le courant dans la région passive ou transpassive [De Vito, 1992]. Aucun pic d'activation n'est observé pour les alliages contenant plus de 8% de Mo

[Rockel, 1973 ; De Vito, 1992 ; Bojinov, 2001]. Ainsi, ces alliages sont passivés spontanément en milieu acide.

Seuls Hashimoto *et al.* ont montré, en comparant les comportements électrochimiques des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Mo dans 1 M HCl, que l'addition de molybdène ne diminue pas seulement la densité de courant dans la région active, mais aussi dans la région passive [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Hashimoto, 2007].

Comme Rockel [Rockel, 1973], plusieurs auteurs ont constaté que les alliages contenant du Mo atteignent l'état passif stationnaire plus rapidement que les alliages sans Mo (Fe-Cr et Fe-Cr- Ni) (*i.e.* la densité de courant diminue plus rapidement avec le temps). Par conséquent l'addition de molybdène à l'acier inoxydable augmente la vitesse de formation du film protecteur [Leygraf, 1979 ; Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Hashimoto, 2007 ; Castle, 1989 ; Castle, 1989b] et favorise l'initiation de la passivation [Olefjord, 1980].

Marcus et Olefjord ont montré que le potentiel de corrosion de l'alliage contenant du Mo est supérieur à celui de l'alliage Fe-Cr (*cf.* Figure 1.3 (b)). Le Mo affecte le potentiel de corrosion, mais il n'aurait aucun effet ou seulement un effet mineur sur le potentiel de passivation [Marcus, 1988]. Ces conclusions sont aussi étayées par d'autres auteurs [Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008 ; Pardo, 2008b].

Bojinov *et al.* ont aussi indiqué que l'influence de Mo semble dépendre de la teneur en Cr de l'alliage Fe-Cr. L'effet grandissant de Mo sur le courant d'oxydation transpassive de Cr est plus prononcé pour l'alliage Fe-12Cr par rapport à l'alliage Fe-25Cr dans 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ainsi, la vitesse d'oxydation transpassive serait dépendante du rapport entre les deux éléments d'alliage [Bojinov, 2001].

De plus, Sugimoto et Sawada ont montré que l'effet bénéfique de molybdène sur la passivation des aciers au chrome n'est pas identique pour le fer non allié : le molybdène ne réduit pas la vitesse de dissolution du fer dans 1 M HCl. En fait, le molybdène, lorsqu'il est ajouté au fer, augmente le courant passif dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Sugimoto, 1977].

#### **1.2.3.2. Composition et épaisseur du film natif**

Les profils XPS en profondeur obtenus par Abreu *et al.* sur le film d'oxyde natif développé sur l'acier inoxydable 316 ont montré que leurs principaux constituants sont : OH<sup>-</sup>,



$O^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  [Abreu, 2004]. Aucune espèce de molybdène n'a été détectée dans le film.  $Ni^{2+}$  n'est pas détecté non plus. Ainsi, le film d'oxyde natif peut être considéré comme un oxyde de Fe et de Cr de 1,5~2 nm d'épaisseur. Le rapport Fe/Cr diminue vers l'interface oxyde/métal. L'interface couche passive/substrat est enrichie en nickel métallique [Abreu, 2004], en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs sur l'alliage 304 [Maurice, 1998].

Montemor *et al.* ont caractérisé par des mesures XPS et AES les films d'oxyde formés à l'air, pendant deux heures à des températures entre 250°C et 450°C, sur des alliages commerciaux (304 et 316) et sur des alliages de haute pureté avec ou sans addition de Mo [Montemor, 1999]. Les résultats ont montré que les films d'oxyde formés sont constitués d'une région externe d'oxyde de fer et une région interne d'oxyde de chrome. Le Mo n'a pas été détecté dans la région externe, tandis que la région interne révèle sa présence. Quand Mo est présent dans l'alliage, il y a un enrichissement en oxyde de chrome dans le film d'oxyde. L'épaisseur du film de 20 à 25 nm est pratiquement indépendante de la présence et de la teneur en Mo.

Hashimoto *et al.* ont également indiqué que l'oxydation à l'air des aciers inoxydables aboutit à la formation d'un film duplex constitué d'oxyde de fer dans la partie externe et d'oxyde enrichi en chrome dans la partie interne [Hashimoto, 2007].

#### **1.2.3.3. Composition et épaisseur du film passif**

Les études récentes réalisées au moyen de techniques d'analyse de surface sur les alliages contenant du molybdène donnent des conclusions contradictoires quant à l'enrichissement possible de cet élément d'alliage dans les films passifs. Alors que certaines études attribuent l'effet bénéfique du molybdène à des phénomènes autres que son enrichissement dans le film de surface [Lumsden, 1972 ; Yaniv, 1977], d'autres études indiquent des quantités considérables de cet élément dans les films protecteurs [Barnes, 1972 ; Sugimoto, 1977]. Les raisons de ces contradictions sont principalement liées aux différentes conditions de préparation des échantillons et aux difficultés expérimentales des études *ex situ* précises de films minces de surface [Leygraf, 1979]. De plus, l'état d'oxydation réel du molybdène dans la couche barrière sur l'acier inoxydable n'a pas été établi de manière non

équivoque [Macdonald, 1992].

Par souci de clarté, nous présentons ci-après séparément les résultats obtenus sur les alliages ferritiques Fe-Cr-Mo et sur les alliages austénitiques Fe-Cr-Ni-Mo.

### **Alliage ferritique Fe-Cr-Mo**

Comme pour les alliages Fe-Cr, le Cr est enrichi dans les films passifs formés sur les alliages ferritiques Fe-Cr-Mo. Leygraf *et al.* ont indiqué que, en raison de la dissolution sélective du fer dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'enrichissement en chrome se trouve non seulement dans le film passif, mais également dans la phase métallique au dessous du film [Leygraf, 1979]. La teneur en chrome dans le film passif augmente avec le temps de polarisation. Olefjord a aussi observé un enrichissement en chrome dans la phase métallique pour les alliages Fe-18Cr, Fe-28Cr et Fe-18Cr-3Mo passivés dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Olefjord, 1980].

Il y a contradiction sur l'influence de l'addition de Mo sur l'enrichissement en chrome dans le film passif. Marcus et Olefjord ont signalé que la teneur en chrome du film passif n'est pas significativement affectée par la présence de molybdène [Marcus, 1988]. De même, Hashimoto *et al.* ont trouvé que les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Mo dans 1 M HCl sont principalement constitués d'oxyhydroxyde de chrome hydraté, Cr<sub>x</sub>(OH)<sub>3-2x</sub>·nH<sub>2</sub>O. La composition des films est essentiellement la même, à l'exception de l'existence d'une petite quantité de molybdène hexavalent sur l'alliage contenant du Mo [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Hashimoto, 2007]. Cependant, d'autres auteurs ont indiqué que, indépendamment de potentiel, l'enrichissement en Cr dans le film passif formé sur l'alliage Fe-Cr-Mo est renforcé par l'addition de Mo [Olefjord, 1980 ; Castle, 1989 ; Castle, 1990]. Selon ces auteurs, ceci est probablement lié à l'interaction entre Cr et Mo dans le film passif.

Selon Yaniv *et al.*, aucun enrichissement de Mo n'a été trouvé dans les films passifs formés sur les aciers inoxydables ferritiques Fe-Cr-Mo dans des solutions acides avec ou sans Cl<sup>-</sup>. Au contraire, un appauvrissement de molybdène a été trouvé dans la couche près de la surface du film passif [Yaniv, 1977]. Olefjord a également montré que la teneur en molybdène dans le film, après passivation dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à des potentiels plus hauts dans la région passive, est du même ordre de grandeur que dans l'alliage Fe-18Cr-3Mo [Olefjord, 1980].

Hultquist *et al.* ont montré quant à eux un léger enrichissement de molybdène sur la

surface de l'alliage Fe-26Cr-2Mo passivé en solution neutre et acide (1 M et 9,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en conditions non-potentiostatiques [Hultquist, 1987]. Leygraf *et al.* ont montré par ESCA et AES que le film passif formé sur un monocristal de Fe-18Cr-3Mo(110) dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la région passive (0,1 à 0,9 V/ECS) est légèrement enrichi en molybdène [Leygraf, 1979]. Dans la même étude, un enrichissement de molybdène dans le film a été trouvé après polarisation à -0,2 V/ECS. Ce potentiel correspond à la région de transition active-passive. Cette observation a été confirmée par d'autres auteurs. Olefjord a indiqué qu'après polarisation dans la région active et à la transition active-passive, la teneur en molybdène est élevée dans le film formé sur l'alliage Fe-18Cr-3Mo [Olefjord, 1980]. Hashimoto *et al.* ont observé un film passif constitué de MoO<sub>2</sub> sur l'alliage Fe-30Cr-2Mo polarisé dans la région active dans 1M HCl qui diminue le courant de dissolution active [Hashimoto, 2007]. De plus, Olefjord a constaté que Mo est fortement enrichi dans la phase métallique au dessous du film lors de la dissolution active. Cet enrichissement persiste même après polarisation dans la région passive [Olefjord, 1980].

Concernant l'état de valence de Mo, Hashimoto *et al.* concluent à Mo<sup>4+</sup> : le molybdène formerait un film passif de MoO<sub>2</sub> dans la région active des aciers inoxydables. Dans la région passive, lorsque la couche externe d'oxyhydroxyde (enrichie en Cr) est stable, la couche interne de MoO<sub>2</sub> est protégée par la couche externe et le film de MoO<sub>2</sub> agit comme une barrière efficace contre la diffusion de matière à travers le film. L'exposition à l'air, pendant le transfert des échantillons de l'électrolyte au dispositif XPS, aboutit à l'oxydation du molybdène tétravalent (Mo<sup>4+</sup>) à l'état hexavalent (Mo<sup>6+</sup>) [Hashimoto, 2007].

Concernant l'épaisseur du film passif sur les alliages Fe-Cr-Mo, il est généralement admis qu'elle est dépendante du potentiel de passivation et du temps d'exposition [Castle, 1989 ; Castle, 1990]. L'addition du Mo, toutefois, a peu d'effet sur l'épaisseur des films lorsque les alliages sont passivés au même potentiel dans la région passive [Yaniv, 1977 ; Marcus, 1988 ; Castle, 1989 ; Castle, 1990 ; Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Hashimoto, 2007].

Les données d'analyse de surface sur l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo sont compilées dans le Tableau 1.3.

Alliage	Electrolyte, potentiel et temps de polarisation	Epaisseur (nm)	Référence
Fe-15Cr-4Mo	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	2,1~2,4	Marcus, 1988
Fe-15Cr-4Mo	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 920 mV/ESH, 1 h	3,5	Castle, 1989
Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo	0,1 M HCl + 0,4 M NaCl, -100 mV/ECS	1,0	Olefjord, 1985
	0,1 M HCl + 0,4 M NaCl, 500 mV/ECS	1,5	
Fe-20Cr-18Ni-6Mo	0,1 M HCl + 0,4 M NaCl, -100 mV/ECS	1,3	Olefjord, 1990
	0,1 M HCl + 0,4 M NaCl, 500 mV/ECS	1,55	
Fe-19Cr-10Ni-2,5Mo	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	1,5	De Vito, 1992
Fe-19Cr-10Ni-7Mo	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	1,4	
Fe-19Cr-10Ni-8Mo	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 740 mV/ESH, 1 h	1,7	

**Tableau 1.3 :** Comparaison des données sur l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo obtenues par analyse de surface

### **Alliage austénitique Fe-Cr-Ni-Mo**

Une structure duplex des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni-Mo a été rapportée par plusieurs auteurs, à partir d'études par ellipsométrie [Bulman, 1973], XPS résolue en angle [Lu, 1985 ; Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992] ou AES [Hakiki, 1998]. Pour tous les alliages Fe-Cr-Ni-Mo étudiés, le film passif formé est enrichi en Cr [Lumsden, 1972 ; Lu, 1985 ; Olefjord, 1980 ; Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992 ; Hakiki, 1998].

Bulman et Tseung ont étudié par ellipsométrie le développement de films passifs formés sur l'acier inoxydable 316 dans 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ils ont conclu que le film est constitué de deux couches d'oxyde (structure duplex) dans la région passive [Bulman, 1973].

Lu et Clayton ont effectué des mesures XPS résolues en angle sur des films passifs formés sur les alliages Fe-19Cr-9Ni et Fe-19Cr-9Ni-2.5Mo dans 0,1 M HCl. Ils ont indiqué que, pour chaque alliage, la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble être située à l'interface métal-film. CrO<sub>3</sub> est incorporé dans la phase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tandis que CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est incorporé dans la phase externe de Cr(OH)<sub>3</sub> ou CrOOH. Les couches externes du film contiennent des oxyhydroxydes de fer dans les deux cas [Lu, 1985 ; Lu, 1989]. Pour ce modèle bipolaire, nous détaillons l'effet de Mo sur l'acier inoxydable plus loin (*cf.* 1.3).

Olefjord *et al.* ont montré par XPS résolue en angle que les films formés sur les aciers inoxydables Fe-Cr-Ni-Mo dans des solutions acides et neutres sont constitués principalement d'oxyde et d'hydroxyde de chrome [Olefjord, 1980]. Les films se composent d'une couche interne d'oxyde de Fe et de Cr et une monocouche externe (couche de recouvrement) de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Les analyses montrent que la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  est plus élevée à l'interface film/métal qu'à l'interface externe [Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1990].

De Vito et Marcus ont étudié par XPS résolue en angle les films passifs formés sur un alliage austénitique Fe-19Cr-10Ni implanté avec des ions de  $\text{Mo}^+$ . Une structure duplex (hydroxyde externe/oxyde interne) du film passif formé dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est observée pour les alliages implantés et non implantés [De Vito, 1992].

Hakiki *et al.* ont aussi constaté que les films passifs formés sur les aciers inoxydables 304 et 316 dans une solution tampon ont un caractère duplex. Les régions internes et externes respectivement composées essentiellement d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer [Hakiki, 1998].

Comme pour les alliages Fe-Cr-Ni, la teneur en oxyde de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) est très faible [Lumsden, 1972 ; Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990] ou non détectée [Olefjord, 1980 ; De Vito, 1992] dans les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni-Mo. Les auteurs s'accordent sur un enrichissement en Ni dans les premières couches métalliques au dessous du film passif sur ces alliages [Olefjord, 1980 ; De Vito, 1992]. Selon ces auteurs, d'autres éléments d'alliage, Cr et Mo, sont aussi accumulés dans ces couches. Cet enrichissement est lié à la dissolution sélective de fer au cours du processus de passivation [De Vito, 1992].

Olefjord *et al.* ont aussi trouvé que les éléments d'alliage (Cr, Ni et Mo) sont enrichis à l'état métallique sur la surface de l'alliage Fe-Cr-Ni-Mo pendant la dissolution anodique dans 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl [Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990]. Pardo *et al.* ont aussi constaté, sur un acier inoxydable 316, la formation d'un film d'oxyde stable et riche en molybdène dans la région active en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30%). Celui-ci agirait comme une barrière efficace contre la diffusion des espèces au travers du film qui, par conséquent, diminuerait la vitesse de dissolution [Pardo, 2008].

Des contradictions existent sur la teneur, la distribution et l'état de valence de Mo dans le film passif. Barnes *et al.* ont observé par AES que le traitement de laminage aboutit à un

enrichissement significatif de Mo à la surface des aciers inoxydables 316 [Barnes, 1972]. Dans l'étude AES de Lumsden et Staehle sur un acier inoxydable 316, il n'y a aucun enrichissement de Mo dans le film passif. En fait il y aurait un appauvrissement de cet élément à proximité de la surface [Lumsden, 1972]. Selon Mischler *et al.*, l'enrichissement en Mo peut se produire par pulvérisation préférentielle de Cr et de Fe pendant le profilage en profondeur analysé par AES [Mischler, 1991].

Olefjord a analysé par ESCA les films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-13Ni-2,6Mo dans 0,1 M HCl + 0,1 M NaCl. Il rapporte que la teneur en molybdène dans l'oxyde est du même ordre de grandeur que dans l'alliage [Olefjord, 1980].

Hakiki *et al.* ont réalisé des profils de composition en profondeur des films passifs formés à 0,8 V/ESC (2 h) sur les alliages 304 et 316 dans une solution tampon. Ils ont constaté que le molybdène n'est pas détectable dans les films, mais modifierait la distribution en profondeur du fer. Dans le film passif formé sur l'acier inoxydable 316, la valeur de la densité atomique maximale de l'oxyde de fer est nettement plus faible, et la région la plus extérieure de cette couche est plus épaisse [Hakiki, 1998].

Pour l'état de valence de Mo dans le film passif, certains auteurs rapportent la présence de Mo<sup>4+</sup> et Mo<sup>6+</sup> dans les films passifs [Lu, 1985 ; Olefjord, 1980 ; Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992], tandis que d'autres n'indiquent la présence que de Mo<sup>6+</sup> [Pardo, 2008]. Selon Olefjord *et al.*, l'état chimique de Mo dans les films passifs formés sur un alliage Fe-18Cr-14,3Ni-2,5Mo dans 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl dépend du potentiel de passivation. A des faibles potentiels dans la région passive, l'état tétravalent du Mo (Mo<sup>4+</sup>) est prédominant, mais à des potentiels plus élevés, Mo existe principalement dans son état hexavalent (Mo<sup>6+</sup>) [Olefjord, 1985]. Pour les films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-13Ni-2,6Mo dans 0,1 M HCl + 0,1 M NaCl, Mo est présent dans l'oxyde principalement dans son état hexavalent (Mo<sup>6+</sup>) et il y a aussi de petites contributions des autres états de valence [Olefjord, 1980]. Selon deux autres études du même auteur, Mo<sup>6+</sup> est enrichi dans la couche externe du film passif. La teneur de Mo<sup>4+</sup> dans la couche d'oxyde décroît avec le potentiel [Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1990].

Lu et Clayton ont effectué des mesures XPS résolues en angle sur des films passifs formés sur les alliages Fe-19Cr-9Ni et Fe-19Cr-9Ni-2,5Mo dans 0,1 M HCl. Ils ont noté que

l'alliage contenant du Mo donne des spectres bien défini de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Il est possible que  $\text{FeMoO}_4$  soit formé dans la couche externe du film passif [Lu, 1985].

Selon De Vito et Marcus, Mo est principalement présent sous la forme de  $\text{Mo}^{6+}$  et situé dans la partie externe d'hydroxyde des films passifs formés sur un alliage austénitique Fe-19Cr-10Ni implantés avec des ions de  $\text{Mo}^+$ . D'autres états de molybdène [ $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  et  $\text{Mo}^{4+(\text{hyd})}$ ] ont également été détectés dans la partie externe du film passif, mais en plus petites quantités [De Vito, 1992].

Selon Pardo *et al.*,  $\text{Mo}^{6+}$  (probablement sous forme  $\text{MoO}_3$ ) est présent dans la région externe du film passif d'un acier inoxydable 316 passivé dans une solution tampon. Les états d'oxydation inférieurs du molybdène n'ont pas été observés. Ils ont indiqué que la présence de  $\text{Mo}^{4+}$  est peu probable car sa formation est favorisée exclusivement dans des solutions neutres ou légèrement acides [Pardo, 2008].

Concernant l'épaisseur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni-Mo (*cf.* Tableau 1.3), Bulman et Tseung ont étudié par ellipsométrie les films passifs formés sur l'acier inoxydable 316 dans 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'épaisseur est de 1~5 nm dans la région passive [Bulman, 1973]. Clayton et Lu, pour des films passifs formés sur les alliages Fe-19Cr-9Ni et Fe-19Cr-9Ni-2.5Mo dans 0,1 M HCl, ont constaté que le mécanisme de formation et le développement des films passifs sont différent pour ces deux alliages. Cependant, il y a peu de preuves pour suggérer que l'épaisseur du film passif est significativement modifiée par l'addition du Mo [Clayton, 1986]. De Vito et Marcus ont aussi indiqué que pour des films passifs formés sur un alliage austénitique Fe-19Cr-10Ni implantés ou non avec des ions de  $\text{Mo}^+$ , l'épaisseur des films passifs ne varie pas de façon significative pour les alliages implantés et non implantés [De Vito, 1992].

#### **1.2.3.4. Structure du film passif**

Dans les parties précédentes, nous avons présenté la structure cristallographique des films passifs formé sur les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni (*cf.* 1.2.1 et 1.2.2). Selon les conditions (teneur en Cr, solution, potentiel et temps de passivation), ces films montrent un caractère cristallin, microcristallin (zones cristallines séparées par des zones non-cristallines) ou amorphe. Le vieillissement sous polarisation semble provoquer la cristallisation de ces films.

L'application récente des techniques d'analyse de surface *in situ* et *ex situ* (e.g. *in situ* STM) a permis de mettre en évidence ces caractéristiques par des mesures à haute résolution.

Dans le cas des alliages Fe-Cr-Mo et Fe-Cr-Ni-Mo, la structure serait plutôt amorphe selon certains auteurs. Clayton et Lu ont rapporté que des films formés sur l'alliage Fe-19Cr-9Ni sont constitués principalement de phases cristallines et que l'addition de 2,5% de Mo aboutit à un film totalement amorphe. Il apparaît que l'épaississement de la couche barrière vitreuse de  $XCr_2O_3 \cdot YCrO_3$  due à l'addition du Mo conduirait à la stabilisation d'un film passif totalement amorphe en éliminant l'épitaxie substrat-film. L'élimination de joints de phase et de la diffusion préférentielle aux joints de phase associée qui en résulte contribuerait à améliorer la protection globale conférée par le film, notamment dans les solutions contenant des  $Cl^-$  [Clayton, 1986].

Brooks *et al.* ont aussi observé par analyse RHEED que les films anodiques formés sur l'alliage Fe-19Cr-9Ni-2,5Mo dans les solutions avec ou sans  $MoO_4^{2-}$  restent non cristallins pendant la polarisation [Brooks, 1986].

Mischler *et al.* stipulent que la structure des films passifs sur les alliages utilisés dans leur étude (Fe-24Cr et Fe-24Cr-11Mo) n'est pas connue, mais que selon McBee et Kruger [Mcbee, 1972] les films seraient amorphes [Mischler, 1991]. Une structure amorphe faciliterait l'accommodation des anions de l'électrolyte de par la formation de solutions solides monophasées chimiquement homogènes sans défauts cristallins tels que précipités, ségrégations, joints des grains et dislocations [Hashimoto, 1979b].

Castle et Qiu stipulent également que, par rapport aux alliages cristallins, les alliages amorphes seraient plus résistants à la corrosion, car ils peuvent stimuler la dissolution rapide de la surface initiale (sans film) [Castle, 1989 ; Castle, 1989b].

#### **1.2.3.5. Propriétés électroniques du film passif**

Les films passifs formés sur la plupart des métaux et les aciers inoxydables révèlent un comportement semi-conducteur et, par conséquent, leurs propriétés électroniques devraient jouer un rôle important dans la résistance à la corrosion [Schmuki, 1992 ; Hakiki, 1998].

Sunseri *et al.* ont observé que les films passifs formés sur certains alliages Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Ni-Mo dans 3,5% NaCl (0,0 à 0,6 V/ESC) ont un comportement semi-conducteur de



type n. Les résultats expérimentaux sont interprétés en termes de formation de solutions solides d'oxyde de fer et de chrome différentes [Sunseri, 1987]. Wijesinghe et Blackwood ont constaté que, dans la région passive, les films formés sur les aciers inoxydables 304 et 316 dans une solution tampon se composent de deux oxydes de type n, probablement le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et un spinelle Fe-Cr pensé être le  $\text{Fe(II)[Cr(III)}_x\text{Fe(III)}_{(1-x)}]_2\text{O}_4$ . À des potentiels extrêmement négatifs, le spinelle Fe-Cr aurait un comportement de type p [Wijesinghe, 2006]. Feng *et al.* ont étudié le film passif formé sur l'acier inoxydable 316 dans une solution tampon. Ils ont observé que la courbe de polarisation possède plusieurs potentiels de transition dans la région passive. L'échantillon montre des comportements semi-conducteurs de type n ou de type p en alternance suivant les régions de potentiel [Feng, 2010]. Les couches d'oxyde formées sur l'acier inoxydable présenteraient des propriétés semi-conductrices variables en fonction du défaut prédominant présent dans le film passif.

Hakiki *et al.* ont constaté que, dans certaines conditions, la structure électronique des films formés sur l'acier inoxydable 316 dans une solution tampon peut être décrite avec plus de précision par un modèle à deux couches composé d'une région externe de type n d'oxyde et d'hydroxyde de fer (à proximité de la solution) et d'une région interne de type p d'oxyde de chrome (à proximité du substrat) [Hakiki, 1998]. En faisant l'hypothèse que les données de capacité obtenues reflètent les propriétés semi-conductrices des régions composées de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la structure électronique des films passifs peut être comparée à celle d'une hétérojonction dans laquelle les zones de charge d'espace ne sont pas en contact l'une avec l'autre, mais localisées au niveau des interfaces métal-film et film-électrolyte. Ceci serait la conséquence des processus de migration qui se produisent au cours de la croissance du film [Hakiki, 1995]. Il doit être noté que le film passif formé sur le chrome est un semi-conducteur de type p, tandis que les oxydes de fer sont généralement considérés comme les semi-conducteurs de type n [Hakiki, 1995].

Les valeurs de la bande interdite mesurées sur certains aciers inoxydables sont compilées dans le Tableau 1.4.

Alliage	Electrolyte et potentiel	E <sub>g</sub>	Référence
Fe-26Cr-4Ni-4Mo	3,5% NaCl, 0,6 V/ECS	2,55 eV	[Sunseri, 1987]
Fe-25Cr-2Ni-4Mo	3,5% NaCl, 0,6 V/ECS	2,55 eV	
Fe-29Cr-3Ni-4Mo	3,5% NaCl, 0,6 V/ECS	1,9 eV	
Fe-(17~19)Cr-(8,5~11)Ni	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3 V/ECS	2,25 eV	[Schmuki, 1992]
Fe-(17~19)Cr-(12,5~14,5)Ni -(4~5)Mo	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3 V/ECS	2,6 eV	
Fe-(20~21)Cr-(24,5~25,5)Ni -(6~6,8)Mo	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3 V/ECS	2,7 eV	
316	solution tampon, -0,9 V à -0,8 V/ECS	2,9 eV	[Wijesinghe, 2006]
	solution tampon, -0,3 V à 0,2 V/ECS	2,9 eV et 1,95 eV	
	solution tampon, 0,4 V à 0,8 V/ECS	1,95 eV	
304	solution tampon, -0,9 V à -0,8 V/ECS	2,8 eV	
	solution tampon, - 0,3 V à 0,2 V/ECS	2,8 eV et 1,95 eV	
	solution tampon, 0,4 V à 0,8 V/ECS	1,95 eV	
304	solution tampon, 0,8 V/ECS	2,3 eV	[Hakiki, 1998]
316	solution tampon, 0,8 V/ECS	2,3 eV	
304	oxyde natif	2,1 eV	[Chung, 2003]
	oxyde natif	3,5 eV	

**Tableau 1.4 :** Largeur de la bande interdite pour des films passifs formés sur les aciers inoxydables

Ces valeurs de la bande interdite des films passifs ont été obtenues par spectroscopie de photocourant électrochimique [Sunseri, 1987 ; Schmuki, 1992 ; Hakiki, 1998 ; Wijesinghe, 2006] et par spectroscopie à effet tunnel [Chung, 2003].

La bande interdite de l'oxyde de fer déterminée par des mesures photoélectrochimiques est d'environ de 2 eV, mais celle de l'oxyde de chrome n'est pas bien établie [Hakiki, 1998]. Des valeurs de E<sub>g</sub> variant de 2 à 3,4 eV ont été proposées pour les oxydes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formés de façon thermique. Cette grande dispersion des valeurs de E<sub>g</sub> refléterait la structure complexe

dans ce composé selon Sunseri *et al.* [Sunseri, 1987]. Young *et al.* ont conclu d'une étude de la dépendance de l'énergie thermoélectrique et de la conductivité électrique d'oxyde de Cr(III) vis-à-vis de la pression partielle d'oxygène que la valeur de  $E_g$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est supérieure à 3,6 eV [Young, 1987]. Dans l'étude de Di Quarto *et al.* sur les couches passives formées sur le chrome, une valeur de la bande interdite de 3,5 eV est rapportée pour des films formés à l'air ( $< 75^\circ\text{C}$ ) [Di Quarto, 1990].

En solution aqueuse, la formation d'un film de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  plus ou moins hydraté a été identifiée [Sunseri, 1987 ; Di Quarto, 1990]. Di Quarto *et al.* ont réalisé des mesures PCS (*photocurrent spectroscopy*) afin d'identifier les couches passives formées sur le chrome dans différentes conditions. Les variations des valeurs de la bande interdite de ces films ont été reliées aux changements de composition, en liaison avec la différence de teneur en eau des films. La bande interdite des films formés dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  varie de 2,4 eV à 3,3 eV. Les hypothèses suivantes ont été faites : (a) la valeur de  $E_g$  la plus élevée (3,5 eV) observée, pour le film formé à l'air, a été attribuée à un film de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  anhydre ; (b) la valeur de  $E_g$  la plus basse (2,4 eV) mesurée à la fois dans des solutions acides et neutres à faible potentiel correspond à l'oxyde de Cr(III) le plus hydraté, *i.e.*  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Des films ayant une composition proche de  $\text{CrOOH}$  ( $E_g = 2,95$  eV) seraient formés à des potentiels proches de la limite supérieure de la région passive, quel que soit le pH de la solution. Les résultats indiquent que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  anhydre n'est jamais formée dans une solution acide [Di Quarto, 1990].

Selon certains auteurs, la largeur de la bande interdite pour des alliages inoxydables passivés dépend du potentiel appliqué. Une diminution de  $E_g$  avec l'augmentation de potentiel anodique a été rapportée par Sunseri *et al.* pour plusieurs aciers inoxydables ferritiques. Les valeurs de  $E_g$  vont de 2,85 à 2,55 eV pour ces aciers inoxydables dans 3,5% NaCl en fonction du potentiel de passivation [Sunseri, 1987]. Selon Schmuki et Böhni, les valeurs de  $E_g$  pour des alliages austénitiques passivés dans 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diminuent avec l'augmentation du potentiel jusqu'à un minimum à  $E = 0,4$  V/ECS et remontent ensuite à des potentiels plus élevés. Dans la littérature, ce type d'effet a été attribué plusieurs fois à une composition chimique variable du film passif avec le potentiel appliqué (*cf.* 1.2.2) [Schmuki, 1992].

Concernant l'influence de Mo sur les propriétés électroniques des films passifs, Sunseri *et al.* rapportent que le comportement semi-conducteur de type n habituellement observé pour

les films passifs couvrant ces alliages est lié à la présence d'un élément de valence plus élevée, comme le molybdène [Sunseri, 1987]. Selon Montemor *et al.*, l'influence de Mo sur la capacité du film pourrait être liée à une diminution du nombre de donneurs dans les couches d'oxyde de fer du film. La présence de Mo affecte également la structure de défauts de la région interne de l'oxyde de chrome [Montemor, 1999]. En plus, Schmuki et Böhni concluent qu'il existe une corrélation entre la distribution des états localisés dans le film passif, *i.e.* sa structure de défauts, et la stabilité du film. Plus il est résistant à la corrosion par piqûres, moins il possède des états localisés situés plus profondément dans la bande interdite. Cela signifie que la distribution des états localisés est plus discrète en cas des films hautement résistants [Schmuki, 1992].

### 1.3. Effet de l'addition du Mo sur les aciers inoxydables

L'effet bénéfique de Mo dans la résistance à la corrosion des aciers inoxydables a été attribuée à plusieurs facteurs :

- (i) un enrichissement en Mo dans le film passif [Sugimoto, 1977 ; Leygraf, 1979] ou dans l'alliage juste au dessous du film passif [Olefjord, 1982 ; Tan, 1995]
- (ii) un enrichissement en Cr dans le film d'oxyde [Habazaki, 1992 ; Tan, 1995]
- (iii) l'épaississement du film passif et la stabilisation des oxydes de Cr par la présence de  $\text{Mo}^{6+}$  [Sugimoto, 1977]

Sugimoto et Sawada ont montré que l'addition de Mo dans les aciers inoxydables diminue la densité de courant dans la région active par deux ou trois ordres de grandeur dans des solutions acides. Selon ces auteurs, le film passif est composé d'une solution solide de  $\text{Mo}^{6+}$  dans l'oxyhydroxyde de chrome. Le Mo supprimerait la dissolution transpassive et contribuerait ainsi à augmenter la résistance globale à l'attaque par les ions  $\text{Cl}^-$  [Sugimoto, 1977].

Habazaki *et al.* ont montré que l'addition de molybdène aux alliages amorphes Fe-Cr-P-C permet d'améliorer la résistance à la corrosion et la passivation dans 6 M HCl. Selon ces auteurs, l'addition de Mo empêcherait la dissolution du chrome au cours de la passivation potentiostatique [Habazaki, 1992]. Tan *et al.* ont obtenu des résultats similaires dans 1M HCl [Tan, 1995].

Castle et Qiu ont montré que le Mo affecte le comportement en dissolution des alliages et accroît la dissolution sélective du Fe pendant le processus de passivation. Ainsi, l'enrichissement en Cr dans le film passif est renforcé par l'addition de Mo dans l'alliage [Castle, 1989 ; Castle, 1989b]. Bojinov *et al.* ont aussi montré que le Mo accélère la dissolution du Fe des alliages dans la région passive et la dissolution du Cr des alliages dans la région transpassive [Bojinov, 2001].

Selon Yaniv *et al.*, les meilleures propriétés de résistance à la corrosion obtenues par l'addition de molybdène ne peuvent pas être expliquées par son enrichissement dans le film protecteur et ces auteurs suggèrent que les effets bénéfiques du Mo résulteraient de l'amélioration de la qualité de la liaison à l'interface métal-oxyde et de la création d'une couche barrière [Yaniv, 1977].

Selon Olefjord et Elfström, l'augmentation des concentrations de chrome et de molybdène dans la phase métallique au dessous du film passif abaisse de façon synergique la vitesse de dissolution dans la région active précédant la passivation. Ceci conduit à la formation de films passifs de haute teneur en chrome à la fois lors de la première passivation et après repassivation dans des conditions de corrosion par piqûres et d'attaque par fissures [Olefjord, 1980 ; Olefjord, 1982].

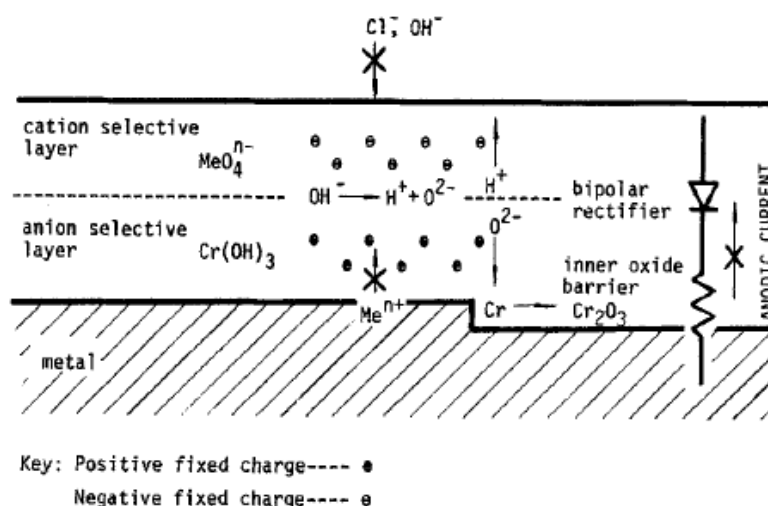
Il a également été proposé que le Mo retarde le processus de corrosion par adsorption [Ogawa, 1978], par formation de composés de Mo [Clayton, 1989], par interaction synergique des ions de Mo avec d'autres oxydes du film passif [Sugimoto, 1977], et par élimination des sites actifs de surface par formation d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de Mo [Ogawa, 1978 ; Hashimoto, 1979].

Selon Ogawa *et al.*, le Mo dans le substrat se dissout d'abord dans la solution, puis s'oxyde en molybdate (probablement  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Les ions molybdates inhibent la dissolution localisée par adsorption sur les sites actifs exposés par la destruction partielle du film passif. Ainsi, les ions de molybdate accélèrent la repassivation de la partie détruite du film passif [Ogawa, 1978].

Selon Hashimoto *et al.*, le principal effet favorable du molybdène est de réduire la vitesse de dissolution des sites actifs par la formation d'oxyhydroxyde de molybdène ou de molybdates sur ces sites [Hashimoto, 1979]. Ces auteurs suggèrent que le film passif n'est pas

uniforme mais contient des micro-pores ou points faibles où la fuite de courant se produit, qui sont formés et repassivés de façon répétée. Les rôles du chrome et du molybdène dans l'augmentation de la résistance à la corrosion affecteraient la repassivation de ces micro-pores [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b].

Selon Sakashita et Sato, les ions de molybdate sont sélectifs aux cations lorsque adsorbés sur des membranes relativement épaisses d'oxyde de fer hydraté qui sont elles sélectives aux anions. Cette structure bipolaire peut modifier le transport ionique à travers le film et induire une rectification ionique [Sakashita, 1978]. Clayton et Lu ont montré que les anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont formés à l'état solide en même temps que  $\text{CrO}_4^{2-}$  (cf. 1.2.2). Selon le modèle de charge fixe bipolaire de la passivité proposé par ces auteurs, les anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  fonctionneraient conjointement avec les anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  et renforceraient la sélectivité aux cations de la couche [Brooks, 1986 ; Lu, 1989]. Dans 0,1 M HCl, un film duplex bipolaire constitué d'une couche externe contenant  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$  et sélective aux cations et d'une couche interne d'oxyde sélective aux anions serait formé (cf. Figure 1.4). Cette bipolarité du film duplex serait largement responsable du développement d'une couche barrière interfaciale vitreuse formée par déprotonation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et composée principalement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et contenant  $\text{CrO}_3$  en solution solide. Cette bipolarité garantirait la résistance aux intrusions de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ . Ces deux propriétés augmenteraient la résistance à la rupture de la passivité en milieu chloruré [Clayton, 1989 ; Lu, 1989]. La couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtenue agirait comme une barrière ionique non-sélective à la fois pour la diffusion d'anions et de cations [Lu, 1985]. Dans les travaux antérieurs,  $\text{MoO}_4^{2-}$  a été détecté dans tous les films passifs formés en solutions acides sur les alliages contenant du Mo [Lu, 1985 ; Clayton, 1986 ; Brooks, 1986].



**Figure 1.4 :** Représentation schématique du comportement bipolaire du film passif formé sur l'acier inoxydable [Lu, 1985].

L'existence de  $\text{Mo}^{6+}$  dans les films passifs formés sur les aciers inoxydables a également été observée par plusieurs chercheurs [Sugimoto, 1977 ; Asami, 1980 ; Olefjord, 1982 ; Clayton, 1986 ; Clayton, 1989 ; Yang, 1984 ; Macdonald, 1992].

Selon Yang *et al.*, lorsque  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ou un oxyde hydraté) est formé, la propagation de la corrosion localisée des aciers est bloquée à un stade précoce. Mais les ions  $\text{Cr}^{3+}$  peuvent s'hydrolyser, ce qui peut diminuer le pH et accélérer la propagation dans son stade avancé. Lorsque Mo est présent, l'oxyde  $\text{MoO}_2$  (ou un oxyde hydraté) serait formé au stade avancé de la propagation et retarderait ce processus. L'oxyde  $\text{FeMoO}_4$  (ou  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) pourrait être formé à pH plus élevé et à des potentiels plus élevés et pourrait avoir un effet sur le stade initial de la propagation [Yang, 1984].

Un modèle basé sur l'interaction soluté-lacune a également été proposé, où l'effet bénéfique du Mo est expliqué en termes d'interaction entre  $\text{Mo}^{6+}$  et lacunes cationiques pour réduire le flux de lacunes cationiques provenant de l'interface film/solution et dirigé vers l'interface métal/film. Selon Macdonald, le rôle bénéfique des éléments d'alliage, tels que le molybdène, sur la résistance des alliages à la rupture de la passivité serait lié à la formation de complexes dans la couche barrière entre le soluté (cations des éléments d'alliage) et des lacunes cationiques mobiles [Macdonald, 1992].

Concernant l'effet du Mo sur les propriétés électroniques des films passifs sur l'acier inoxydable, plusieurs auteurs proposent que, bien que le molybdène ne soit pas un élément de

formation de phase, il modifie les propriétés du film d'oxyde par modification de sa structure de défauts [Sunseri, 1987 ; Schmuki, 1992 ; Montemor, 1999].

Par ailleurs, en se basant sur une étude du comportement de corrosion de l'alliage 316 dans 30%  $H_2SO_4$ , Pardo *et al.* ont proposé que le molybdène joue un double rôle dans l'amélioration de la résistance à la corrosion généralisée des aciers inoxydables : par modification de la composition du film passif et par modification de la dissolution active du fait de la formation d'oxydes insolubles [Pardo, 2008]. A partir d'une autre étude sur les mêmes alliages dans 3,5% NaCl, ces mêmes auteurs proposent que le Mo a un effet sur plus d'une étape lors d'un événement de piqûration. Dans un premier temps, le Mo modifierait le film passif le rendant plus stable contre la dégradation causée par l'attaque des ions agressifs. Au cours de la dissolution d'inclusions de MnS (MnS est connu comme le site le plus probable pour la nucléation des piqûres sur les aciers inoxydables car il peut être polarisé anodiquement au potentiel libre) et des étapes suivantes de corrosion par piqûre, Mo peut agir par la formation d'espèces oxydées insolubles qui couvrent les parois de la piqûre, permettant ainsi la repassivation et la désactivation des piqûres en pleine croissance [Pardo, 2008b].

Elbiache et Marcus ont étudié les effets du soufre pré-adsorbé sur la dissolution et la passivation des alliages Fe-17Cr-12.6Ni(100) et Fe-17Cr-14.5Ni-2.3Mo(100) dans  $H_2SO_4$ . Ils ont montré que le soufre adsorbé augmente la dissolution des deux alliages en solution acide, mais cet effet est beaucoup moins prononcé sur l'alliage contenant du molybdène. La présence de molybdène provoque une désorption du soufre à partir de la surface à l'état actif. Cette désorption induite par molybdène neutralise l'effet néfaste du soufre [Elbiache, 1990 ; Elbiache, 1992].

En résumé, la présence et la nature des espèces formées par le Mo dans le film passif formé sur un acier inoxydable sont encore vivement débattues et, par conséquent, l'explication de l'effet de Mo sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables reste un sujet d'étude et de discussion tout à fait actuel.

#### **1.4. Objectif de l'étude**

Nous nous sommes donnés comme objectif de caractériser le rôle du molybdène dans la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable austénitique. En effet avant d'étudier les



phénomènes de corrosion localisée, il est nécessaire d'élucider d'abord le rôle que joue le molybdène dans les mécanismes de passivation de l'alliage en milieu non chloruré. Mieux comprendre les propriétés de résistance à la corrosion et les mécanismes de rupture de la passivité de l'acier inoxydable requiert une connaissance approfondie de la composition chimique du film passif, de sa structure à l'échelle nanométrique et de ses propriétés électroniques.

Dans un premier temps, les mesures ToF-SIMS et XPS ont été réalisées pour obtenir des données sur la composition chimique des films d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100). Les données bibliographiques sur les alliages contenant du molybdène donnent en effet des conclusions contradictoires quant à l'enrichissement possible et la distribution de cet élément d'alliage dans les films passifs.

Les mesures topographiques (*ex situ* et *in situ*) ont été réalisées pour comprendre, à l'échelle nanométrique, les phénomènes (dissolution, formation, croissance...) modifiant la surface de l'acier inoxydable monocristallin couverte par le film d'oxyde natif dans les stades initiaux de croissance des films passifs. Les mesures *in situ* ont été réalisées afin d'éviter les risques de modification du film par exposition à l'air. Il y a très peu de données bibliographiques sur la nanostructure de ces films.

Enfin, une étude des propriétés électroniques des films d'oxyde natif et films passifs formés sur l'alliage a été effectuée par STS.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur un alliage Fe-18Cr-13Ni(100) pour discuter l'effet du molybdène dans la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable austénitique.

## **Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales**

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques et conditions expérimentales utilisées dans cette étude. L'électrochimie est utilisée pour identifier les caractéristiques électrochimiques de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo passivé en solution aqueuse. Les caractéristiques chimiques des surfaces et interfaces sont analysées par XPS et ToF-SIMS. Les microscopies à champ proche (STM et AFM) sont utilisées pour examiner la morphologie nanométrique des films passifs. Le STS est utilisé pour caractériser les propriétés électroniques de ces films. Les conditions expérimentales, en particulier les procédures de préparation de surface, sont aussi précisées dans cette partie.

### **2.1. Etude électrochimique**

Dans notre étude, deux types d'expériences ont été réalisées : (i) des courbes de polarisation permettant de choisir les conditions de passivation, et (ii) des polarisations potentiostatiques pour étudier l'influence du potentiel de passivation et du vieillissement du film passif.

La mesure de courbes de polarisation nous donne une compréhension claire de ce que sont les conditions nécessaires pour atteindre la passivité stable et la résistance à la corrosion de l'acier [Okamoto, 1973].

#### **2.1.1. Cellule électrochimique classique**

Des courbes de polarisation sur le système étudié ont été d'abord réalisées en cellule électrochimique classique. Elles permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'alliage mais également de déterminer les potentiels exacts des différents phénomènes électrochimiques obtenus dans la cellule électrochimique STM.

La cellule est en verre avec trois entrées. Une entrée principale, située sur le côté de la cellule, pour insérer l'électrode de travail et deux entrées situées sur le dessus, pour y installer la contre-électrode et l'électrode de référence. La contre-électrode est un fil d'or enroulé en spirale afin d'avoir une surface environ dix fois supérieure à celle de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (+248 mV/ESH). Cette électrode ne plonge pas directement dans la solution pour ne pas la contaminer. Elle est connectée par

un pont électrolytique muni d'un verre fritté à son extrémité. Le pont est rempli de la solution de travail contenue dans la cellule. L'électrode de travail (l'échantillon) est maintenue dans un porte échantillon en Kel-F. L'étanchéité est assurée par un joint en VITON<sup>®</sup>. La surface de travail est de 0,3 cm<sup>2</sup>.

Avant chaque utilisation, la cellule électrochimique et le porte échantillon en Kel-F sont nettoyés soigneusement pour supprimer tout risque de contamination. La procédure utilisée est identique à celle pour le nettoyage des cellules électrochimiques du STM (*cf.* 2.1.2).

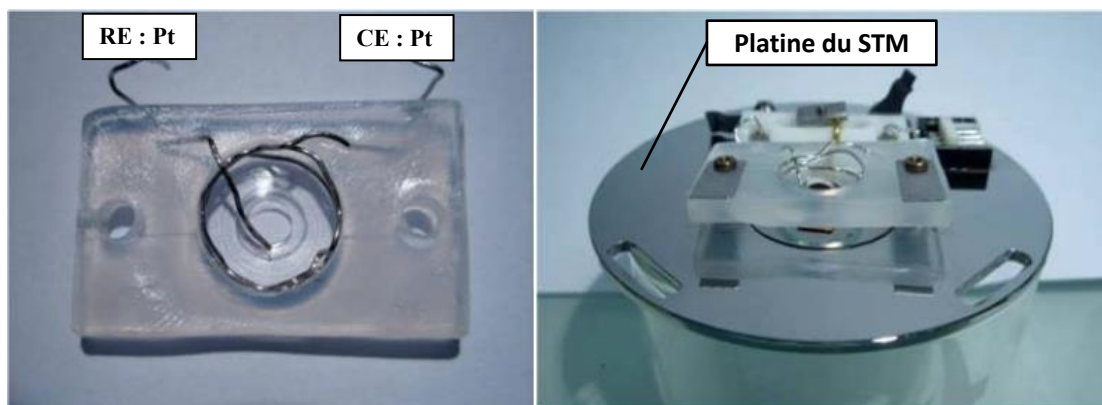
La cellule électrochimique avec 3 électrodes est reliée à un potentiostat PGSTAT30 (AUTOLAB). L'ensemble est contrôlé par un ordinateur doté du logiciel de GPES.

Les expériences potentiodynamiques ont été réalisées à une vitesse de 1 mV/s de -800 mV à +1600 mV/ECS (électrode au calomel saturée) sans aucun prétraitement de réduction cathodique. Les courbes i-E ont été utilisées pour sélectionner les conditions de formation du film passif.

### 2.1.2. Cellule électrochimique du STM

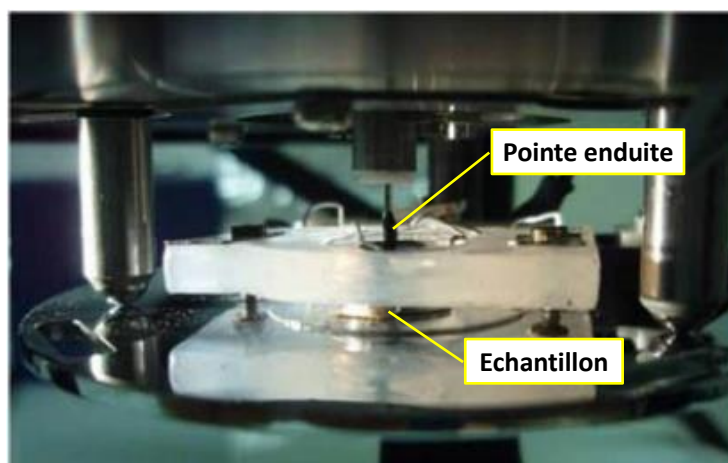
La cellule en Kel-F (*cf.* Figure 2.1) a été conçue pour l'application électrochimique en milieu liquide. Elle permet de fixer des électrodes du système.

Le système EC-STM comporte 4 électrodes : une électrode de travail (l'échantillon) ; une électrode de référence (RE) en platine ; une contre-électrode (CE) également en platine et la pointe STM. La surface de l'électrode de travail, délimitée par le joint en VITON<sup>®</sup>, est d'environ 0,16 cm<sup>2</sup>. Le volume de cette cellule, qui est très faible, est d'environ 350 µL. Ce système permet de faire simultanément de l'électrochimie classique et de la microscopie à effet tunnel.



(a)

(b)



(c)

**Figure 2.1 :** (a) Cellule électrochimique STM ; (b) Cellule électrochimique fixée sur la platine du STM ; (c) montage EC-STM avec 4 électrode (RE, CE, pointe et échantillon)

Des courbes de polarisation ont été réalisées en cellule EC-STM. Des comparaisons entre résultats obtenus dans cette cellule EC-STM et dans la cellule électrochimique classique (*cf.* 2.1.1) permettent de valider cette cellule STM. Les expériences potentiodynamiques ont été réalisées à une vitesse de 5 mV/s du potentiel de circuit ouvert (-920 mV à -890 mV/Pt) à -1300 mV/Pt (sens cathodique), puis à  $\approx +1000$  mV/Pt (sens anodique).

Les films passifs pour analyse par STM, AFM, XPS et ToF-SIMS ont été produits par polarisation potentiostatique, qui a été réalisée par le saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert (-920 mV à -890 mV/Pt) à un potentiel au milieu de la région passive (-250 mV/Pt). Différentes périodes de polarisation (2 h et 20 h) ont été choisies afin d'étudier l'influence du vieillissement sous polarisation potentiostatique à -250 mV/Pt ( $\approx +500$  mV/ESH). A la fin de la polarisation potentiostatique, l'électrode de travail a été extraite de la solution sous potentiel appliqué, rincée avec de l'eau ultra pure, et séchée dans de l'air comprimé.

Avant chaque utilisation, les cellules et les joints sont plongés en solution "Piranha" (2/3 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96% + 1/3 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%) pendant 5 min. Ensuite ils sont rincés avec de l'eau ultra pure. Une fois cette première étape terminée, les cellules sont plongées dans  $\text{HNO}_3$  (96%) portée à l'ébullition pendant 5 min. Les cellules sont rincées une deuxième fois avec de l'eau ultra pure et plongées de nouveau dans la solution Piranha, qui est portée cette fois-ci à l'ébullition, pendant 5 min. Enfin les cellules et les joints sont nettoyés avec de l'eau ultra pure portée à l'ébullition 5 fois. Ce nettoyage soigneux permet d'éliminer toutes les

contaminations organiques et métalliques sur les cellules et les joints. Ils sont séchés à l'air puis stockés dans un b cher propre couvert à l'abri des poussières.

## **2.2. Microscopie à effet tunnel (STM)**

La microscopie à effet tunnel (STM) est une technique basée sur l'effet tunnel, qui permet d'obtenir une information sur la topographie locale de surface à l'échelle nanométrique ou atomique, pour des matériaux conducteurs et semi-conducteurs (principe et technique détaillés en Annexe A1). La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon permet d'obtenir une exceptionnelle précision de la résolution spatiale (de l'ordre de 0,01 nm) dans la direction perpendiculaire à la surface.

La technique permet d'obtenir des images jusqu'à la résolution atomique sur une surface. Cependant les matériaux réels présentent des limites à l'obtention d'images atomiques. Une de ces limites tient au fait qu'il est très difficile d'obtenir une surface plane à l'échelle atomique sur un métal polycristallin. Une deuxième limite résulte du fait que tous les métaux, à l'exception des métaux nobles, sont recouverts d'un film d'oxyde formé à l'air, et que ce film peut avoir une surface rugueuse qui reflète celle du substrat, voire plus rugueuse dans de nombreux cas [Nanjo, 1997].

Le STM permet de balayer la surface suivant deux modes de fonctionnement : le mode à courant constant et le mode à hauteur constante. Le mode le plus couramment utilisé, et retenu dans cette étude, est le mode à courant constant : le courant mesuré à chaque point de la surface est systématiquement comparé à un courant de référence fixé préalablement par l'utilisateur (0,5 nA dans notre étude). Une boucle d'asservissement ajuste, par l'intermédiaire d'un tube piézo-électrique, la distance pointe-échantillon (position verticale de la pointe) afin de conserver le courant tunnel de référence.

### **2.2.1. Application électrochimique en milieu liquide (STM *in situ*)**

Beaucoup d'outils analytiques puissants (*eg.* AES, XPS, ISS, SIMS) ont été utilisés afin d'obtenir une meilleure connaissance sur la nature des couches de produits de corrosion. Le principal inconvénient de l'utilisation de telles techniques dans le domaine de corrosion est que ce sont des méthodes *ex situ* nécessitant des systèmes sous ultra vide. L'information obtenue peut être affectée par le changement d'environnement qui se produit pendant le

transfert de la cellule électrochimique à la chambre ultra vide [Sunseri, 1987].

Plusieurs méthodes *in situ* (eg. PCS, STM *in situ*), basées sur l'interaction de l'électrolyte et du métal, ont été proposées comme des outils d'analyse pour l'étude de ces films.

Le STM *in situ* (ou EC-STM pour STM électrochimique) est couramment employé dans les études de surface de divers substrats immergés dans les solutions. Plusieurs études ont démontré la possibilité d'effectuer l'imagerie STM de substrats métalliques passivables dans des environnements électrochimiques bien définis, et sous contrôle potentiostatique [Fan, 1989 ; Seyeux, 2005 ; Maurice, 2000 ; Massoud, 2013].

La théorie du courant tunnel est basée sur la présence d'une barrière de potentiel entre la pointe et l'échantillon. Cette barrière peut être le vide ou l'air ou le milieu liquide. Par conséquent, le STM peut fonctionner aussi bien sous ultra-vide, qu'en milieu gazeux, ou en milieu liquide.

Pour pouvoir réaliser des expériences STM en milieu liquide, une cellule électrochimique adaptable au STM avec 4 électrodes est utilisée (cf. 2.1.2). En plus, il est indispensable d'utiliser un bipotentiostat qui permet de contrôler le potentiel de l'échantillon ( $E_s$ ) et le potentiel de la pointe ( $E_t$ ) indépendamment (par rapport à la même électrode de référence), et ainsi fixer la polarisation ( $V_{Bias}$ ) entre la surface de l'échantillon et la pointe.

Il est à noter qu'en EC-STM la pointe immergée en solution se comporte comme une électrode et peut être le siège des réactions électrochimiques, générant des courants faradiques susceptibles de parasiter les mesures EC-STM, puisque le circuit d'asservissement est incapable de distinguer le courant tunnel ( $I_t$ ) du courant faradique ( $I_f$ ) parasite. Le courant total ( $I_T$ ) de la pointe en milieu liquide est donné par  $I_T = I_t + I_f$  et, comme c'est seulement le courant tunnel qui nous intéresse en STM, le courant faradique doit être limité au maximum.

### **2.2.2. Pointes STM**

La pointe STM est un élément majeur du STM. Par conséquent ses caractéristiques déterminent pour une large part la qualité des images et des mesures STS obtenues.

Dans la partie précédente, nous avons évoqué l'exceptionnelle résolution spatiale dans la direction perpendiculaire à la surface du STM. Cependant le STM ne serait pas devenu une

technique d'extrême importance pour l'analyse de surfaces sans sa résolution latérale (distance la plus courte entre deux points de la surface qui peuvent être distingués) très importante ( $\approx 0,1$  nm). Selon Tersoff et Hamann, pour obtenir une résolution latérale maximale, il est important de travailler avec une pointe ayant un rayon de courbure (R), à l'extrémité, le plus petit possible [Tersoff, 1983 ; Tersoff, 1985].

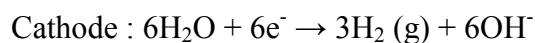
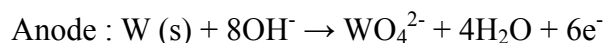
Par souci de clarté, nous présentons ci-après les préparations des pointes STM *ex situ* et STM *in situ*.

### **Pointe STM *ex situ***

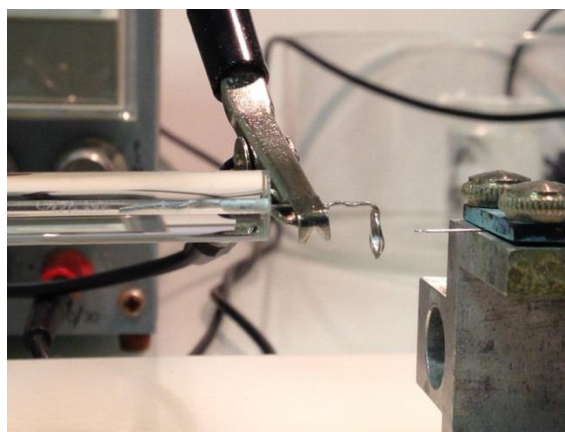
Les pointes STM *ex situ* sont préparées à partir d'un fil de tungstène ultra pur de 0,25 mm de diamètre. La méthode retenue pour fabriquer nos pointes est l'attaque électrochimique.

Cette méthode, qui est adoptée dans la plupart des études [Maurice, 1996 ; Nanjo, 1997 ; Chung, 2003 ; Massoud, 2013], donne des pointes ayant une forme plus régulière et plus reproductible, par rapport au cisaillement mécanique.

Le principe de cette méthode consiste à dissoudre anodiquement le fil dans une solution de 3 M NaOH en utilisant un montage à deux électrodes. Les deux demi-réactions sont [Ibe, 1990] :

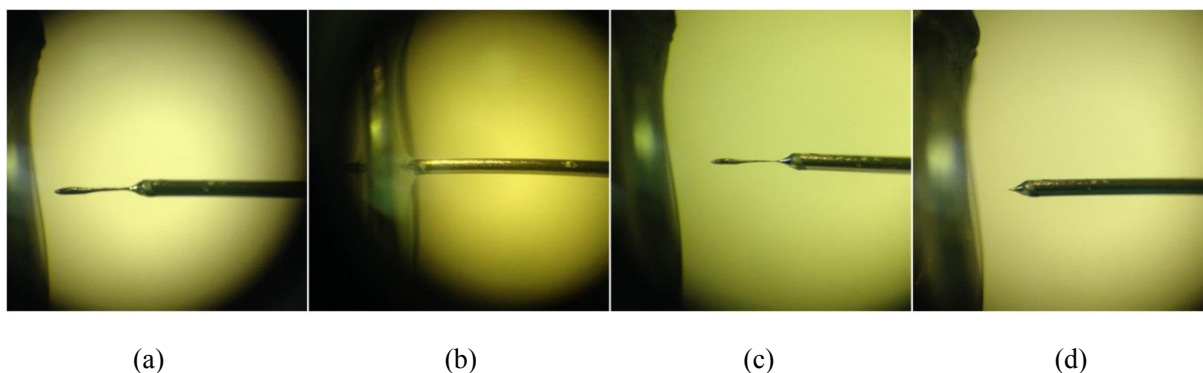


Dans un premier temps, un montage permet d'amincir le fil en W. La cathode est un fil en platine placé dans un tube en verre pour éviter la perturbation par les bulles d'hydrogène du ménisque formé sur l'anode (fil de W). Une tension continue de 10 V est appliquée dans cette étape. Le fil est érodé électrochimiquement dans la solution (3 M NaOH) pendant quelques minutes jusqu'à ce que le col du fil à l'interface air/solution devienne très fin.



**Figure 2.2 :** Montage électrochimique pour retailler les pointes

Dans un second temps, un autre montage (*cf.* Figure 2.2) permet de retailler la pointe (fil en W déjà aminci). Cette fois, la cathode est une boucle de platine contenant une goutte de NaOH. Une tension continue de 3 V est appliquée pour cette étape. Les photos de la procédure pour retailler la pointe sont montrées dans la Figure 2.3.



**Figure 2.3 :** Procédure pour retailler la pointe : (a) fil de W pré-aminci dans un bécher ; (b) fil dans une boucle de platine contenant une goutte de NaOH ; (c) fil aminci dans la goutte de NaOH ; (d) pointe obtenue après érosion de la partie pré-amincie

La pointe formée est nettoyée à l'acétone, l'éthanol et l'eau ultra pure pour enlever la contamination organique et les traces de NaOH. Enfin elle est séchée à l'air comprimé filtré. Maintenant la pointe est prête pour l'utilisation STM *ex situ* (à l'air).

### **Pointe STM *in situ***

Les pointes sont enduites avec de la cire Apiezon<sup>®</sup>. Un montage avec un filament de platine de forme U est utilisé pour enduire puis découvrir les pointes. Ce montage permet aussi de fixer et déplacer la pointe de façon précise selon un trièdre (x, y et z).

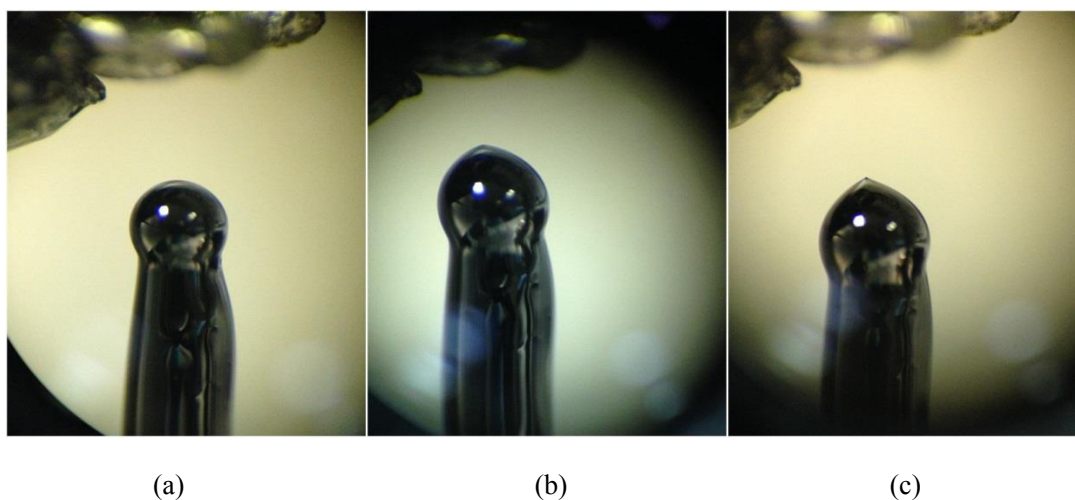
Pour enduire la pointe, le filament est d'abord chauffé par un courant continu qui le traverse à une température qui permet de fondre la cire Apiezon<sup>®</sup> sans la dégrader. On ajuste



préalablement la position de la pointe en  $z$  afin que la longueur de la pointe qui va être exposée à la cire soit environ 0,5 cm, puis on chauffe à nouveau le filament et déplace la pointe verticalement vers le bas. Ce déplacement doit être assez rapide afin d'obtenir un enduit homogène. Cette partie de la pointe enduite sera immergée dans la solution pendant les expériences STM *in situ* (EC-STM).

L'extrémité de la pointe, totalement enduite, sera découverte juste avant l'expérience pour éviter l'oxydation du tungstène à l'air avec le temps. Pour ce faire, la partie supérieure de la pointe est approchée du filament en forme de U préalablement chauffé à une température convenable pour faire fondre la cire lentement. Un microscope optique nous permet de voir l'extrémité de la pointe (*cf.* Figure 2.4). Lorsque cette extrémité est découverte on éloigne rapidement la pointe du filament chaud. La pointe est alors prête pour être utilisée pour STM *in situ* (en milieu liquide).

Le courant faradique à la surface de la pointe ainsi préparée est très faible (*cf.* 2.2.1) et dépend principalement de la surface découverte de la pointe et de son potentiel ( $E_i$ ).



**Figure 2.4 :** Procédure pour découvrir l'extrémité de la pointe STM *in situ* : (a) pointe totalement couverte de cire Apiezon<sup>®</sup> ; (b) pointe ouverte dont l'extrémité est prête à émerger de la cire ; (c) pointe à l'extrémité découverte prête à être utilisée pour le STM *in situ*

### 2.2.3. Appareillage utilisé

Le microscope à effet tunnel utilisé dans cette étude est un appareil commercial Pico SPM (*Molecular Imaging, USA*). Un scanner STM S, fixé sur l'appareil, est utilisé comme tête de balayage. Pour s'affranchir le plus possible des vibrations mécaniques perturbant les mesures, le microscope est placé sur un système anti-vibration. De plus, la platine, avec

l'échantillon et le montage électrochimique, est placée dans une enceinte fermée et saturée en vapeur d'eau afin de diminuer la perte de solution par évaporation pour l'utilisation sous contrôle électrochimique (*eg.* passivation potentiostatique, mesures STM *in situ*).

L'interface permettant de contrôler le microscope, d'enregistrer et de traiter les données est un contrôleur PicoScan 2100. Il est conçu pour les expériences à l'air et en milieu liquide sous contrôle électrochimique. Dans cette étude, un bipotentiostat PicoStat est utilisé pour l'utilisation sous contrôle électrochimique.

Le logiciel utilisé est le PicoScan 5.3.3 (*Molecular Imaging*). Dans cette étude, toutes les images (*ex situ* et *in situ*) ont été enregistrées en mode courant constant.

### 2.3. Spectroscopie à effet tunnel (STS)

Dans la partie précédente, nous avons décrit que le STM permet d'imager la topographie et la structure des surfaces avec une résolution allant jusqu'à l'échelle atomique (*cf.* 2.2). Nous allons maintenant voir qu'avec la spectroscopie à effet tunnel (STS, *scanning tunneling spectroscopy*), il est possible de mesurer de manière quantitative des propriétés électroniques à l'échelle nanométrique.

La technique STS permet, en combinaison avec STM, d'enregistrer le courant tunnel ( $I$ ) en fonction de la tension de polarisation ( $V$ ) appliquée entre la surface et la pointe sur des sites présélectionnés sur la surface imagée. Lorsque l'échantillon est polarisé positivement les électrons passent des états occupés de la pointe vers les états inoccupés de l'échantillon. Ainsi une rampe de tension dans le sens positif permet de sonder les états inoccupés de l'échantillon. Inversement lorsque l'échantillon est polarisé négativement, une rampe de tension dans le sens négatif permet de sonder les états occupés de l'échantillon.

L'expression générale (qualitative) du courant tunnel est donnée par la relation suivante :

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(r_0, E) \rho_t(r_0, -eV + E) T(E, eV, r_0) dE$$

où  $\rho_s(r_0, E)$  et  $\rho_t(r_0, E)$  sont respectivement les densités d'états de l'échantillon et de la pointe à la position  $r_0$  et à l'énergie  $E$ , mesurée par rapport à leurs propres niveaux de Fermi.  $T$  est le coefficient de transmission de la barrière tunnel.

Une expression approximative du courant tunnel [Tersoff, 1983 ; Tersoff, 1985 ; Selloni, 1985 ; Lang, 1986] est décrite par :

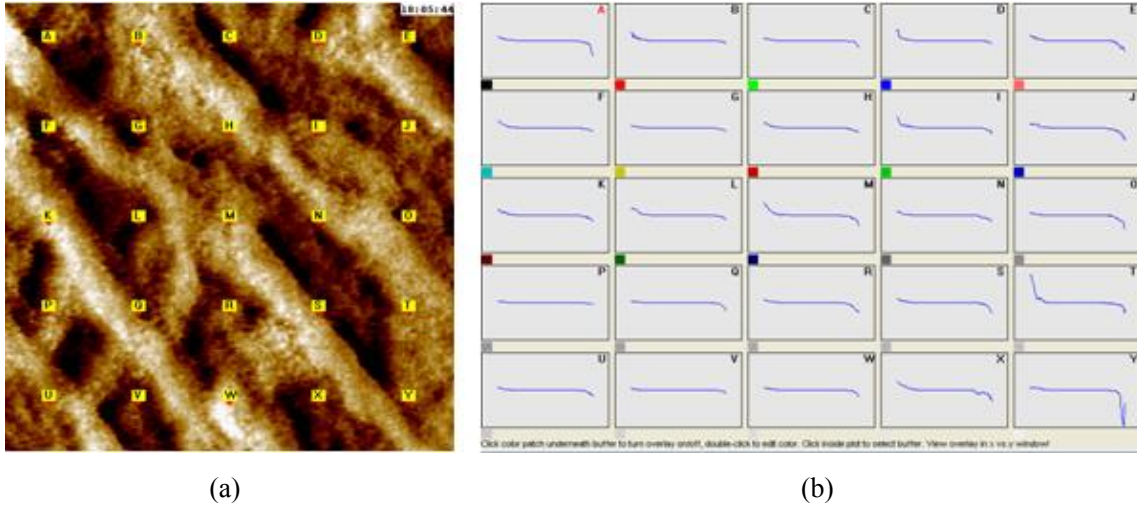
$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) T(E, eV) dE$$

où  $\rho(E)$  est la densité d'état (*DOS, density of state*) de la surface de l'échantillon, et  $T(E, eV)$  est la probabilité de transmission de l'électron.

En supposant que la densité d'état de la pointe est constante, la conductance différentielle normalisée  $(dI/dV)/(I/V)$  extraite à partir des courbes I-V est proportionnelle à la densité d'états électroniques de surface [Lang, 1986 ; Feenstra, 1987], et s'écrit :

$$\frac{dI/dV}{I/V} \approx \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \propto \rho_s(eV)$$

Alors que le STM propose une « photographie » de la surface, la STS permet en complément de différencier les états électroniques occupés et vides et de mesurer localement leur densité.



**Figure 2.5 :** Exemple des mesures STS. Matrice 5×5 de courbes I(V) réalisées conjointement à la mesure de la topographie (a) Image topographique STM montrant les 25 points présélectionnés (A~Y) ; (b) les 25 courbes I(V) correspondant aux endroits précis de l'image topographique dans (a)

Dans cette étude, les images STM ont été prises dans le mode à courant constant et les courbes courant-tension (I-V) ont été acquises à des endroits présélectionnés (matrice de points 5×5, Courbes A~Y, Figure 2.5) sur l'image pendant le balayage. Lorsque la pointe atteint un endroit présélectionné, la boucle d'asservissement est momentanément désactivée et le courant est enregistré pendant la rampe linéaire de tension appliquée. Après l'enregistrement des données STS, chaque courbe I-V peut être ainsi corrélée à un point précis sur l'image (*cf.* Figure 2.5).

La conductance différentielle  $(dI/dV)$  est obtenue par une dérivation numérique de la courbe I(V) mesurée. Elle n'est pas rigoureusement proportionnelle à la densité d'états de

l'échantillon. En divisant la conductance différentielle par  $(I/V)$ , la conductance différentielle normalisée  $(dI/dV)/(I/V)$  est obtenue, qui est liée directement à la densité d'états locale de l'échantillon [Feenstra, 1987].

Cependant pour les semi-conducteurs avec une large bande interdite, la conductance différentielle normalisée diverge sur les bords des bandes de valence et de conduction et un traitement supplémentaire est donc indispensable [Prietsch, 1991 ; Chung, 2003]. La méthode la plus utilisée est celle retenue dans cette étude est une méthode de compensation assez simple qui consiste à remplacer  $(I/V)$  par  $\overline{(I/V)}$  définie ci-dessous :

$$\overline{(I/V)} = \sqrt{(I/V)^2 + c^2}$$

Où  $c$  est une constante qui doit être suffisamment grande par rapport au bruit dans la région de la bande interdite, tout en étant faible pour ne pas affecter la forme du spectre. La valeur de  $c$  choisie pour traiter les spectres STS dans cette étude est de 0,02.

La structure électronique à la surface est donc sondée localement avec une résolution similaire à l'imagerie. Le STS est actuellement la seule technique permettant d'étudier la relation entre les propriétés électroniques et la nanostructure d'une surface passivée [Maurice, 2012].

## 2.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est basée sur la mesure des forces atomiques attractives ou répulsives entre deux atomes. Son principe consiste à cartographier, par balayage, la force d'interaction mesurée localement entre un agrégat atomique (la pointe) et la surface en regard pour reconstituer un profil morphologique de la surface (principe et technique détaillés en Annexe A2).

Dans notre étude, elle nous permet de confirmer la topographie obtenue par STM, car cette dernière peut être affectée par effet électronique lors de la mesure STM.

Le mode de fonctionnement de l'AFM retenu dans cette étude est le mode contact intermittent (« *tapping* » en anglais) : c'est le mode le plus utilisé. Le bras de levier (*cantilever*) oscille près de sa fréquence de résonance (une centaine de KHz) avec une amplitude de 100 à 200 nm et interagit avec la surface de l'échantillon de façon intermittente. La hauteur entre la pointe et la surface est contrôlée en maintenant l'amplitude des

oscillations constante selon le balayage en x et y. L'avantage du mode *tapping* est que les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons par rapport au mode contact.

Le bras de levier utilisé dans ce mode doit être rigide et rectiligne. L'amplitude d'oscillation est ajustée afin de créer un contact intermittent. Il permet d'obtenir des images topographiques mieux résolues du fait de l'absence de forces de friction mises en jeu lorsque la pointe est déplacée parallèlement à la surface.

L'appareil AFM utilisé dans notre étude est de marque *Agilent Technologies* (Modèle 5500). Les pointes utilisées sont des pointes en silicium montées sur un bras de levier (*cantilever*) relativement raide ayant une fréquence de résonance ( $F_0$ ) d'environ de 275 kHz, fournies par *Applied NanoStructures*. Le rayon de courbure de l'extrémité des pointes est inférieur à 10 nm.

Le logiciel utilisé permettant de contrôler le microscope, d'enregistrer et de traiter les données est le PicoView 1.10.4 (*Agilent Technologies*).

## **2.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est un outil précieux pour étudier les films passifs très minces formés sur des surfaces métalliques par passivation (principe et technique détaillés en Annexe A3). Le principal avantage de cette technique est l'exceptionnelle résolution en énergie. Elle fournit des informations sur l'état chimique des espèces de surface [Castle, 1977 ; Olefjord, 1990]. Il est possible de séparer les pics de photo-électrons provenant d'éléments dans différents états de valence. Ainsi, les pics de Fe, Cr, Ni ou Mo à l'état métallique et à l'état oxydé se distinguent facilement. A partir des informations provenant des états oxydés et métalliques, il est possible d'estimer l'épaisseur du film d'oxyde [Leygraf, 1979].

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre ESCALAB 250 de *Thermo Electron Corporation*. La source de rayons X utilisée est une source Al K $\alpha$  monochromatisée et focalisée, d'énergie 1486,6 eV. L'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés ( $\theta$ , angle d'émergence) est de 90°. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à moins de  $1.10^{-9}$  mbar ( $1.10^{-7}$  Pa) pendant les mesures.

Pour chaque analyse, un spectre général est acquis sur une gamme d'énergie de liaison (*BE, Binding Energy*) comprise entre 0 et 1200 eV, puis des spectres à haute résolution des régions suivantes sont enregistrés : Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Mo 3d, C 1s, O 1s et S 2p (pour les films passifs formé dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Les spectres généraux permettent d'identifier et de repérer les différents éléments présents à la surface et leurs niveaux de cœur. Les spectres généraux sont obtenus avec une énergie de passage (*pass energy*, énergie des électrons captés par l'analyseur) de 100 eV. Les spectres à plus haute résolution sont obtenus avec une énergie de passage de 20 eV.

Le spectre obtenu peut être recomposé, après soustraction du bruit de fond continu suivant la procédure Shirley, avec des courbes de forme Gaussian-Lorentzian. De plus, les spectres XPS des éléments métalliques étant caractérisés par une asymétrie prononcée, il a été nécessaire d'introduire des paramètres d'asymétrie : paramètre de queue "mélange" (*Tail mix*) et paramètre de queue "exponentiel" (*Tail exponent*). Le logiciel pour traiter et décomposer les spectres est le logiciel Advantage de *Thermo Electron Corporation*.

Les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur (*FWHM pour Full Width at Half Maximum*) des pics, les rapports Lorentzian/Gaussian (*L/G Mix*), et les paramètres d'asymétrie utilisés sont compilées dans le Tableau 2.1.

	BE (eV)	FWHM (eV)	L/G Mix (%)	Tail mix (%)	Tail exponent (%)
Fe <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub>	706,7	0,8	91,64	11,5	0,0911
Fe <sup>3+(ox)</sup> 2p <sub>3/2</sub>	709,8	3,5	30	100	0
Cr <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub>	573,7	1,3	35	0,66	0,0867
Cr <sup>3+(ox)</sup> 2p <sub>3/2</sub>	576,2	2,4	30	100	0
Ni <sup>0</sup> 2p <sub>3/2</sub>	852,8	1,0			
Mo <sup>0</sup> 3d <sub>5/2</sub>	227,2	0,8	34,72	64,67	0,0851
Mo <sup>0</sup> 3d <sub>3/2</sub>	230,4	0,8	34,72	64,67	0,0851
Mo <sup>4+(ox)</sup> 3d <sub>5/2</sub>	228,5	2,5	30	100	0
Mo <sup>4+(ox)</sup> 3d <sub>3/2</sub>	231,6	2,5	30	100	0
Mo <sup>6+(ox)</sup> 3d <sub>5/2</sub>	231,6	2,5	30	100	0
Mo <sup>6+(ox)</sup> 3d <sub>3/2</sub>	234,7	2,5	30	100	0
O (O <sup>2-</sup> ) 1s	530,0	1,4	30	100	0
O (OH <sup>-</sup> ) 1s	531,5	1,4	30	100	0
O (H <sub>2</sub> O) 1s	532,7	1,4	30	100	0

**Tableau 2.1** : Données de référence XPS utilisées dans cette étude

## 2.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Parmi les outils permettant de caractériser les surfaces et les interfaces et fonctionnant sous ultra-haut vide, la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une méthode très performante, permettant d'accéder à une information chimique élémentaire de surface tant en mode spectroscopique qu'en mode d'imagerie (principe et technique détaillés en Annexe A4).

La surface est ici sondée par des ions primaires produisant des cascades d'ions secondaires porteurs d'informations chimiques et que l'on analyse en masse, avec une très grande résolution et une grande sensibilité. La caractérisation chimique des surfaces et interfaces des films passifs par XPS est ainsi complétée par une technique dont la sensibilité et la résolution spatiale sont supérieures [Seyeux, 2011].

Le type d'analyse ToF-SIMS retenu dans notre étude est le profil de concentration permettant de déterminer la distribution en profondeur des différents éléments présents dans les films passifs et à l'interface avec le substrat. Un canon ionique ( $\text{Cs}^+$ ) est opéré en courant continu (mode DC) permettant l'érosion ionique (qui enlève quelques couches de matériaux), et un second canon ionique ( $\text{Bi}^+$ ) est opéré en mode pulsé pour l'analyse de la surface. Réaliser des profils par érosion ionique permet d'enregistrer, très rapidement (en comparaison avec les profils réalisés par XPS par exemple) des informations simultanées sur toutes les espèces d'intérêt (en fait sur toutes les masses ou tous les rapports masse/charge accessibles), à très haute résolution en masse et à haute résolution en profondeur (1 nm).

Les conditions expérimentales des analyses ToF-SIMS sont listées dans le Tableau 2.2.

Paramètres d'analyse (canon d'ions primaires $\text{Bi}^+$ )			Paramètres d'érosion (canon $\text{Cs}^+$ mode <i>HC-bunched</i> )		
Energie	Courant	Aire	Energie	Courant	Aire
25 keV	1,30 pA	$100 \times 100 \mu\text{m}^2$	0,50 keV	12,5 nA	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$

**Tableau 2.2 :** Conditions expérimentales des analyses ToF-SIMS

Les mesures ToF-SIMS sont effectuées avec un spectromètre TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH). Le flux total d'ions primaires est inférieur à  $10^{12}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  pour assurer des conditions statiques. L'angle entre chaque faisceau d'ions et la surface de l'échantillon est de

45°. Les deux faisceaux sont centrés afin que la zone analysée correspond au milieu du cratère d'érosion.

Les profils ont été réalisés en mode négatif, d'une part pour travailler avec les meilleurs rendements ioniques, d'autre part parce que c'est aussi le meilleur mode pour analyser des ions caractéristiques de composés oxydés, puisque en polarité négative le rendement d'ions secondaires est beaucoup plus élevé pour les matrices oxyde que pour les matrices métal [Seyeux, 2011]. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à moins de  $1.10^{-9}$  mbar pendant les mesures.

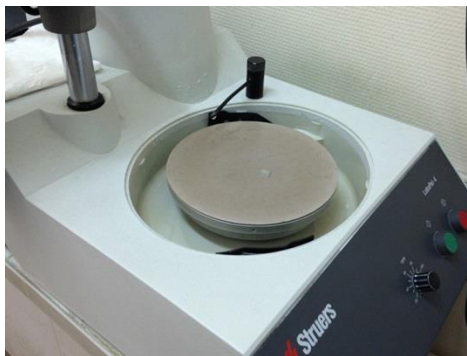
Cependant, il faut noter que la technique ToF-SIMS n'est pas quantitative : les ions secondaires ne représentent qu'une petite partie des particules émises et les effets de matrice sont par ailleurs très importants dans l'intensité du signal émis. L'épaisseur est calibrée à partir de temps de pulvérisation (détermination de la vitesse de pulvérisation).

## **2.7. Préparations de surface des échantillons**

L'étude par STM et AFM de surfaces couvertes par une couche passive de quelques nanomètres d'épaisseur au plus impose que la surface du substrat soit la plus lisse possible, avec le moins d'aspérités à l'échelle nanométrique. Par conséquent, une préparation minutieuse de la surface est nécessaire afin d'obtenir une surface lisse et homogène.

La préparation des échantillons consiste en un polissage mécanique, puis un polissage électrochimique et enfin un recuit sous hydrogène. Elle peut être suivie d'un traitement de passivation électrochimique. Les différentes étapes de préparation sont décrites ci-après.

### **2.7.1. Polissage mécanique**



**Figure 2.6 :** Photo du dispositif de polissage mécanique

Le polissage mécanique permet de supprimer les aspérités du cristal ou les couches



d'oxydes épaisses formées sur la surface. Les échantillons sont polis sur des draps imprégnés de pâtes diamantées de granulométrie décroissante. L'échantillon est poli de façon circulaire, dans le sens inverse de rotation du plateau, à vitesse constante ( $\approx 25$  tours/min) et à pression constante. La pression exercée sur l'échantillon doit être suffisante pour polir la surface, mais pas trop importante pour ne pas perturber le cristal en profondeur. Le dispositif du polissage mécanique est présenté dans la Figure 2.6.

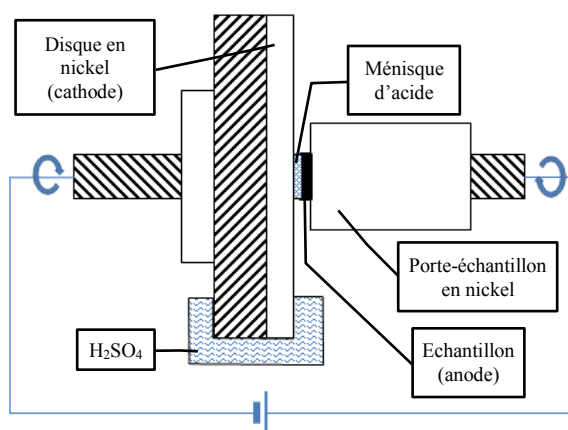
Dans cette étude, les pâtes diamantées de  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ ,  $1/4\mu\text{m}$  sont utilisées, en fonction de la rugosité initiale. La granulométrie des pâtes diamantées est changée lorsque toutes les rayures sur l'échantillon sont homogènes. A la fin du polissage mécanique, les échantillons sont nettoyés, aux ultra-sons, dans l'éthanol et dans l'eau ultra pure, puis séchés à l'air comprimé filtré.

### **2.7.2. Polissage électrochimique**

Après le polissage mécanique, un polissage électrochimique est effectué pour éliminer la couche écrouie à la surface de l'échantillon résultant des polissages mécaniques successifs. Le dispositif d'électropolissage est présenté dans la Figure 2.7. L'échantillon à électropoler est fixé sur un plot à l'aide d'un vernis isolant. Ainsi, seule la surface de l'échantillon sera électropolie. Ce plot (anode) est fixé face à une contre électrode (cathode) de nickel, dont la partie inférieure trempe dans la solution d'électropolissage. Ensuite, après avoir mis en rotation les deux électrodes, l'anode est mise en contact par l'intermédiaire d'un ménisque de solution. La solution d'électropolissage utilisée est une solution d'acide sulfurique à 60% en volume. Une densité de courant de  $0,7 \text{ A/cm}^2$  est appliquée pendant 10 minutes. Les mouvements de rotation de l'anode et de la cathode sont nécessaires pour évacuer les produits de polissage.



(a)



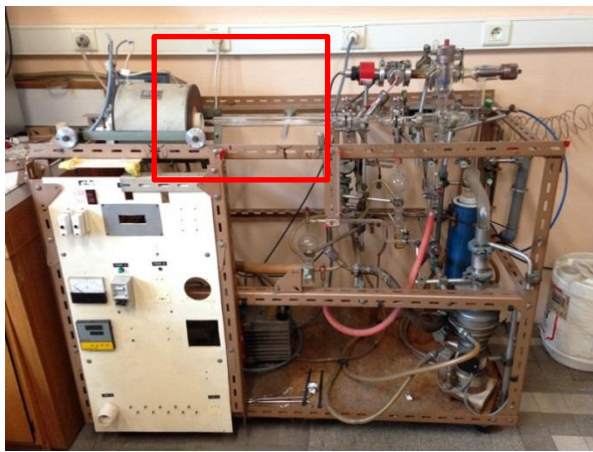
(b)

**Figure 2.7 :** (a) Photo du dispositif de polissage électrochimique ; (b) Schéma de principe du polissage électrochimique

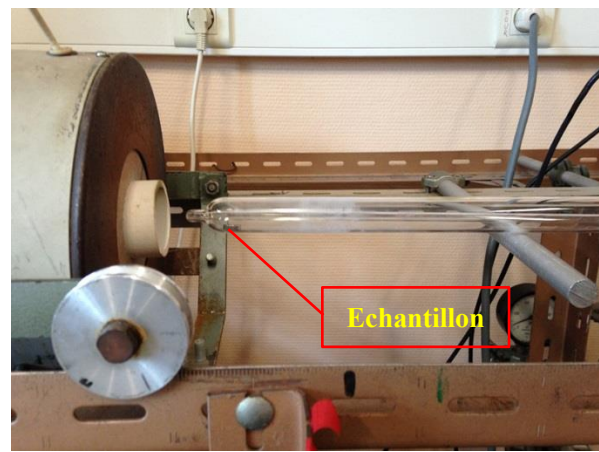
Une fois l'électropolissage terminé, l'échantillon est abondamment rincé à l'eau osmosée. Ensuite, il est placé, avec le plot porte-échantillon, dans l'acétone pour dissoudre le vernis isolant. L'échantillon est ensuite nettoyé aux ultrasons à l'acétone, l'éthanol et enfin à l'eau ultra pure. A la fin du nettoyage, il est séché à l'air comprimé filtré.

### 2.7.3. Recuit sous $H_2$

Le recuit à haute température permet de réorganiser et de recristalliser la surface de l'échantillon perturbée par le polissage. Ce recuit doit nécessairement se faire sous atmosphère réductrice afin d'éviter l'oxydation de la surface à haute température. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un tube en quartz, lui-même installé sur le système de recuit (*cf.* Figure 2.8). Un vide secondaire, de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar est réalisé dans le système de recuit afin d'éliminer l'oxygène et de diminuer les traces de vapeur d'eau, et ainsi éviter la formation de l'oxyde lors du recuit. Une fois le vide établi, un courant d'hydrogène ultra-pur (99,999%) à pression atmosphérique est établi. Le four est ensuite mis en température. La température de recuit choisie est  $900^{\circ}C$ . Les échantillons sont recuits environ 18 heures puis subissent une trempe à l'eau glacée, toujours sous flux d'hydrogène.



(a)



(b)

**Figure 2.8 :** Photo du dispositif de recuit sous  $H_2$  (a) système de recuit sous  $H_2$  ; (b) tube en quartz contenant l'échantillon (correspond à la partie dans le carré rouge sur la figure (a))

Un refroidissement le plus rapide possible permet d'éviter les températures critiques auxquelles peuvent se former les précipités de carbure de chrome ou des oxydes de surface. Pour ce faire, de l'eau glacée ( $\approx 0^\circ C$ ) est versée sur le tube au cours du recul du four. Après le recul du four, nous versons 1 à 2 béciers d'eau glacée sur le tube avant de fermer les vannes aux extrémités du tube. Nous mettons rapidement le tube contenant l'échantillon (sous surpression d'hydrogène) dans l'eau glacée pendant environ 45 min pour le refroidir.

L'échantillon est maintenant prêt à être utilisé. Il est stocké, pour le transfert jusqu'à la cellule STM ou électrochimique, dans le tube de recuit sous légère surpression d'hydrogène. L'échantillon est sorti du tube juste avant le début de l'expérience.

## 2.8. Conditions expérimentales

### 2.8.1. Cristaux utilisés

Les deux échantillons monocristallins de Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (wt.%) utilisés dans cette étude sont obtenus à partir de barreaux préparés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. La composition des monocristaux est proche de celle d'un acier inoxydable 316 (*cf.* Tableau 2.3).

Alliage	Fe	Cr	Ni	Mo	C	S
FeCrNiMo	66,2	16,9	14,6	2,3	0,0050	0,0010

**Tableau 2.3 :** Composition de l'alliage utilisé (% en poids)

Chaque cristal a été orienté à  $\pm 1^\circ$  de l'orientation nominale (100) par diffraction des

rayons X, et usiné par électro-érosion (*spark erosion*) [Elbiache, 1990 ; Elbiache, 1992].

Les monocristaux ont été utilisés pour éviter les effets de joints de grains et obtenir des résultats sur des surfaces de structure et composition bien définie [Marcus, 1992 ; Elbiache, 1992].

### **2.8.2. Solutions utilisées**

Les solutions utilisées sont des solutions aqueuses 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 1,3$ ) préparées à partir de produits commerciaux ultra purs ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96% Suprapur<sup>®</sup> de Merck) et d'eau ultra pure (Millipore<sup>®</sup>) dont la résistivité est supérieure à 18 M $\Omega$ .cm dans des fioles jaugées (100 ml) nettoyées à l'avance.

La même solution 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est utilisée pour l'étude électrochimique, la passivation potentiostatique et le STM *in situ*.

### **2.8.3. Protocole expérimental**

Dans notre étude, la formation d'un film d'oxyde natif est inévitable puisque l'étape de transfert de l'échantillon du tube de recuit à la cellule électrochimique du STM se fait à l'air (*cf.* 2.7.3). Réduire cet oxyde par traitement électrochimique permettrait d'obtenir une surface métallique avant passivation, étape nécessaire pour l'étude des modifications induites par la transition active/passive et des stades initiaux de croissance du film passif.

Dans certaines études sur acier inoxydable, l'échantillon a été maintenu dans le domaine cathodique pendant 5 à 60 min avant d'être passivé [Clayton, 1986 ; Brooks, 1986 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990]. Dans d'autres études [Maurice, 1998 ; Massoud, 2013], aucun pré-traitement de réduction cathodique n'a été effectué. Certains auteurs ont montré que la réduction cathodique de l'oxyde natif (un mélange d'oxyde de Fe et de Cr) en milieu acide est incomplète sur l'acier inoxydable [Oblonsky, 1998 ; Schmuki, 1998], puisque l'oxyde de Cr est très stable. De plus, certaines études sur le chrome ont montré que les conditions de traitement cathodique nécessaires à la réduction de l'oxyde natif induisent la destruction de la topographie en marches et terrasses du substrat [Maurice, 1994].

De plus, nous travaillons dans une cellule EC-STM de très faible volume, avec une pseudo électrode de référence en platine (*cf.* 2.1.2), et le fait de maintenir le potentiel proche

de la région de dégagement d'hydrogène entraîne, très souvent, la formation de petites bulles de gaz qui s'accumulent sur l'électrode de référence. Cela entraîne des fluctuations du potentiel qui rendent impossible le contrôle du potentiel de passivation. Ces bulles d'hydrogène empêchent aussi d'effectuer des images STM *in situ*.

Dans notre étude, nous avons opté pour une passivation potentiostatique réalisée par le saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert à un potentiel au milieu de la région passive, sans aucun pré-traitement de réduction cathodique. Pour les expériences STM *in situ*, l'échantillon est maintenu dans le domaine cathodique pendant un temps très court ( $\approx 10$  min) dans la plupart des cas. Une polarisation cathodique a été effectuée pendant 60 min dans certains cas pour comparer les modifications de la topographie dans le domaine cathodique. L'étude présentée par la suite consiste donc à caractériser *in situ* les modifications structurales induites par saut de potentiel dans le domaine passif et liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

Les conditions exactes de passivation potentiostatique et de pré-traitement pour les expériences STM *in situ* sont précisées dans les chapitres IV et V.

## Chapitre III: Etude *ex situ* de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) couverte par le film d'oxyde natif

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de caractériser la composition chimique, la nanostructure et les propriétés électroniques du film d'oxyde natif formé à l'air ambiant sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) et de les comparer à celles sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100). Les préparations de surface des échantillons sont identiques pour ces deux alliages (*cf.* 2.7). Elles consistent en un polissage mécanique avec pâtes diamantées jusqu'à  $1/4\mu\text{m}$ , puis un polissage électrochimique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60% en volume) pendant  $\approx 10$  min et enfin un recuit sous hydrogène à  $900^\circ\text{C}$  pendant  $\approx 18$  heures. Les échantillons sont ensuite exposés à l'air ambiant.

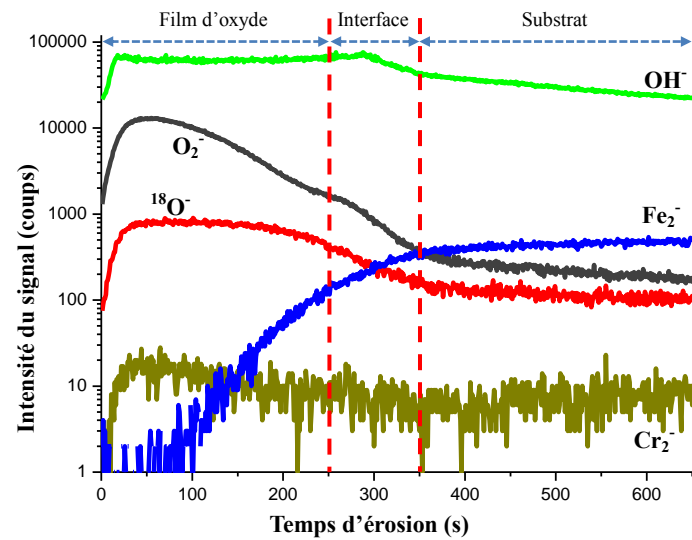
Nous présentons dans un premier temps les mesures XPS et ToF-SIMS de la composition chimique des surfaces et interfaces de l'alliage couvert par le film d'oxyde natif. Ensuite, nous présentons les mesures topographiques réalisées par deux techniques d'imagerie (*ex situ* STM et AFM) sur le film d'oxyde natif. Puis, les données STS sur les propriétés électroniques du film sont présentées. Les résultats sur les deux alliages sont comparés pour élucider l'effet du molybdène sur les caractéristiques de l'oxyde natif.

### 3.1. Composition chimique

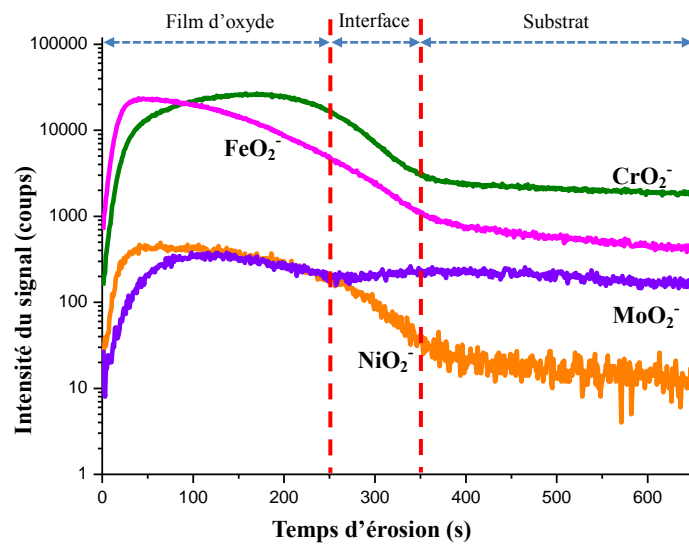
#### 3.1.1. Mesures ToF-SIMS

La Figure 3.1 présente les profils ToF-SIMS obtenus en ions négatifs sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif. Les intensités sont indiquées en échelle logarithmique, ce qui exacerbe les signaux de faible intensité. Les variations de l'intensité d'ions secondaires avec le temps de pulvérisation reflètent les variations de la concentration en profondeur, mais elles sont également fortement dépendantes de la matrice à partir de laquelle les ions en question sont émis [Seyoux, 2011].

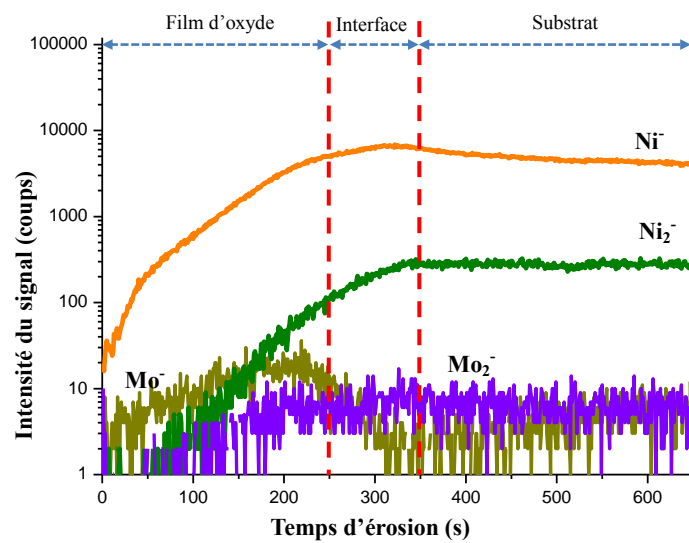
Sur la base de l'étude ToF-SIMS d'échantillons modèles réalisée dans notre laboratoire [Mazenc, 2013], nous avons sélectionné les ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  comme les ions respectivement caractéristiques des oxydes de fer, chrome, nickel et molybdène. Les ions de  $\text{Fe}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2^-$ ,  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ni}_2^-$ ,  $\text{Mo}^-$  et  $\text{Mo}_2^-$  sont ceux choisis comme des marqueurs de substrats métalliques de fer, chrome, nickel et molybdène.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.1** : Profil ToF-SIMS en ions négatifs de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif (érosion par ions  $\text{Cs}^+$  (0,5 keV, 12,5 nA,  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ), analyse par ions  $\text{Bi}^+$  (25 keV, 1,3 pA,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Les profils des ions  $\text{OH}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Fe}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2^-$  sont surlignés en (a), ceux des ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  en (b) et ceux des ions  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ni}_2^-$ ,  $\text{Mo}^-$ ,  $\text{Mo}_2^-$  en (c)

Les profils des ions  $\text{OH}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Fe}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 3.1 (a). Le signal de  $\text{Fe}_2^-$  permet de définir que la région du substrat (matériau massif) commence vers 350 s de pulvérisation (début du plateau d'intensité des ions  $\text{Fe}_2^-$ ). Les profils des ions  $\text{O}_2^-$  et  $^{18}\text{O}^-$  permettent de définir le film d'oxyde formé. Au-delà de  $\approx 250$  s d'érosion, ces signaux décroissent plus rapidement, ce qui indique que l'on entre dans la région d'interface entre l'oxyde et le substrat. La région du film d'oxyde natif correspond donc à environ 250 s d'érosion. La région entre 250 et 350 s est attribuée à la région de transition entre couche d'oxyde et substrat métallique (interface). L'épaisseur du film d'oxyde natif sera calculé d'après les mesures XPS (cf. 3.1.3).

Un signal  $\text{OH}^-$  de forte intensité est mesuré tout au long de la région du film d'oxyde. Cela traduit la présence d'espèces d'hydroxydes dans le film d'oxyde natif.

Les profils ToF-SIMS des ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 3.1 (b). Le signal de  $\text{FeO}_2^-$  diminue relativement rapidement après un pic à  $\approx 40$  s, indiquant la présence de fer oxydé en plus forte concentration et donc préférentiellement dans la région externe du film. Les profils de  $\text{CrO}_2^-$  et de  $\text{MoO}_2^-$  présentent eux des plateaux d'intensité plus larges. Le signal de  $\text{CrO}_2^-$  présente un maximum à  $\approx 170$  s, situé plus profondément dans la région du film d'oxyde et suggérant la présence de chrome oxydé en plus forte concentration dans la partie interne du film. L'évolution des signaux  $\text{FeO}_2^-$  et  $\text{CrO}_2^-$  met clairement en évidence une augmentation du rapport  $\text{Cr}^{\text{ox}}/\text{Fe}^{\text{ox}}$  en allant vers l'interface film d'oxyde/alliage. Le signal de  $\text{MoO}_2^-$  présente un plateau coïncidant mieux avec celui de  $\text{CrO}_2^-$  qu'avec celui de  $\text{FeO}_2^-$ . L'intensité de  $\text{MoO}_2^-$  est beaucoup plus faible que celles de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{FeO}_2^-$ , suggérant que le molybdène oxydé est incorporé dans le film d'oxyde en faible quantité. Le profil de  $\text{NiO}_2^-$  présente lui aussi un plateau assez large dans la région de l'oxyde natif, suggérant également une répartition assez homogène à travers le film d'oxyde. Comme pour  $\text{MoO}_2^-$ , le signal de  $\text{NiO}_2^-$  est beaucoup plus faible que ceux de  $\text{FeO}_2^-$  et  $\text{CrO}_2^-$ . Ceci indique que Ni et Mo oxydés existent seulement en quantité infime dans le film d'oxyde.

Les signaux de  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ni}_2^-$ ,  $\text{Mo}^-$  et  $\text{Mo}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 3.1 (c). Ils sont

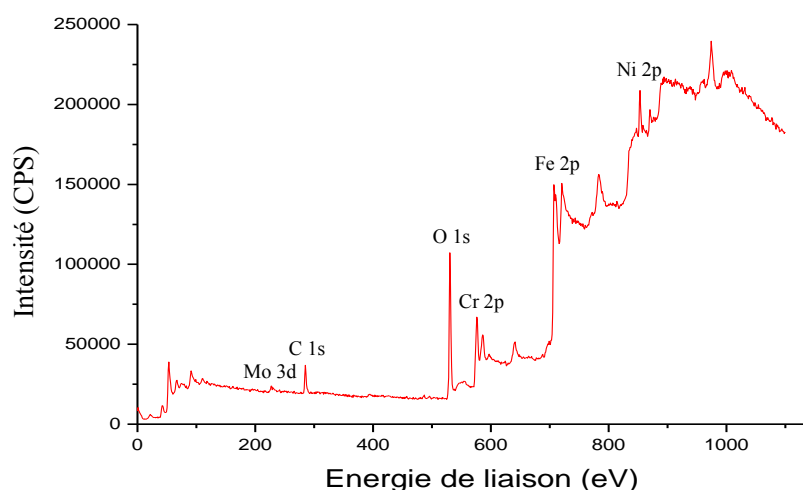


représentatifs du substrat métallique. Le profil de  $\text{Ni}_2^-$  est très similaire à celui de  $\text{Fe}_2^-$  (cf. Figure 3.1 (a)). Leurs intensités augmentent de façon continue dès la région du film d'oxyde vers l'interface oxide/alliage, ce qui peut s'expliquer par une inhomogénéité en épaisseur du film d'oxyde confirmée par les mesures STM et AFM présentées plus loin (cf. 3.2). Dans ce mode d'analyse (ions négatifs), le signal de  $\text{Mo}_2^-$  est très faible comme celui de  $\text{Cr}_2^-$  (cf. Figure 3.1 (a)). Le signal de  $\text{Ni}^-$  présente une bosse dans la région interfaciale, ce qui suggère un enrichissement en Ni métallique de l'interface toutefois non détecté sur le profil de  $\text{Ni}_2^-$  mais corroboré par la mesure XPS (cf. 3.1.3).

Ainsi, les profils ToF-SIMS mettent en évidence une stratification de composés présents dans le film d'oxyde natif et permettent de proposer un modèle duplex avec une partie externe riche en oxyde de fer et une partie interne riche en oxyde de chrome. Oxydes de Mo et de Ni sont présentés en très faible quantité. L'alliage sous l'oxyde serait enrichi en Ni métallique.

### 3.1.2. Mesures XPS

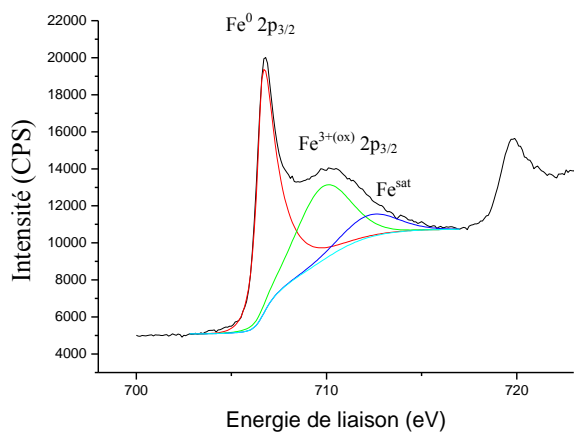
La Figure 3.2 présente le spectre général XPS acquis sur une gamme d'énergie de liaison (*BE*, *Binding Energy*) comprise entre 0 et 1200 eV et avec une énergie de passage (*pass energy*) de 100 eV sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif. L'axe des ordonnées donne l'intensité du signal en coups par seconde (CPS).



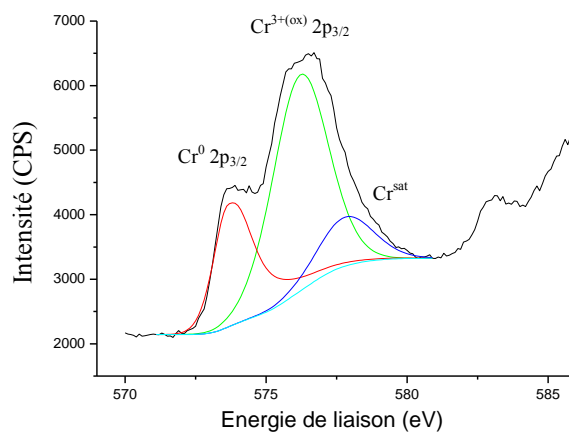
**Figure 3.2 :** Spectre général XPS obtenu sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif

Le spectre général permet d'identifier les différents éléments présents à la surface repérés par leurs niveaux de cœur Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Mo 3d, C 1s et O 1s.

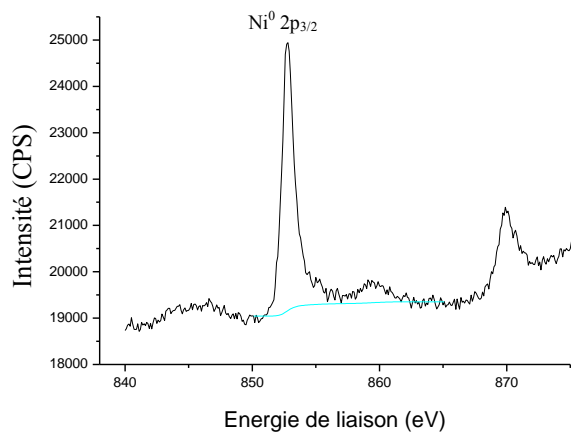
Les spectres XPS haute résolution de ces niveaux de cœur, obtenus avec une énergie de passage de 20 eV, sont reportés sur la Figure 3.3.



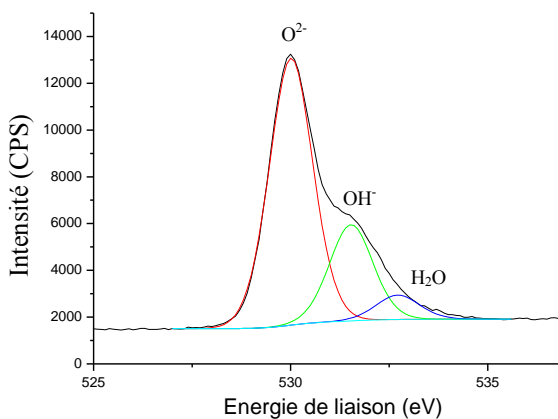
(a)



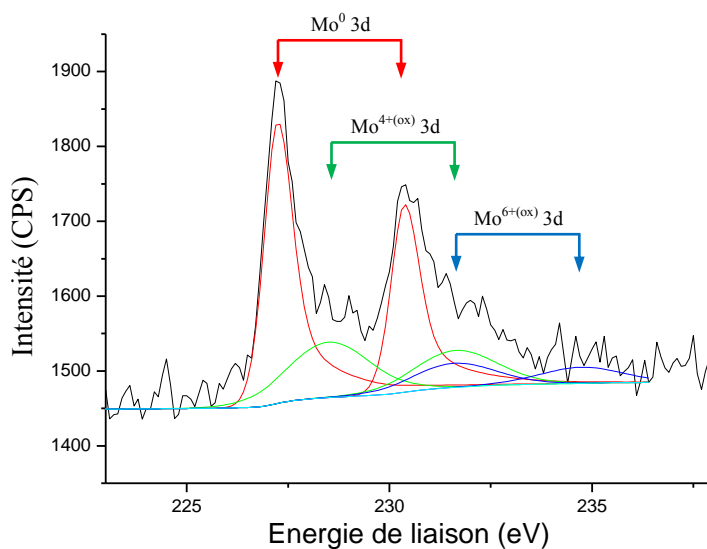
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure 3.3 :** Spectres XPS de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif : (a) Fe 2p ; (b) Cr 2p ; (c) Ni 2p ; (d) O 1s ; (e) Mo 3d. La décomposition spectrale obtenue par minimisation de l'écart entre courbe expérimentale et enveloppe calculée est présentée pour chaque spectre.

L'oxyde de nickel n'est pas détecté par XPS dans le film d'oxyde natif (*cf.* Figure 3.3 (c)), comme cela a déjà pu être observé dans d'autres études [Abreu, 2004 ; Hashimoto, 2007]. En effet, le pic mesuré à 852,8 eV est attribué au nickel métallique ( $\text{Ni}^0$  2p<sub>3/2</sub>) de l'alliage sous-jacent [De Vito, 1992 ; Marcus, 1992]. Ceci est complémentaire de notre mesure ToF-SIMS qui indique la présence de traces d'oxyde de Ni dans le film d'oxyde du fait de la plus grande sensibilité du ToF-SIMS. Ainsi, la quantité de Ni oxydé présent dans le film est inférieure à la limite de détection de XPS.

Les spectres Fe 2p, Cr 2p, Mo 3d permettent de mettre en évidence plusieurs états d'oxydation pour chacun des éléments métalliques présents en surface de l'alliage. Pour le fer (*cf.* Figure 3.3 (a)), le pic observé à 706,7 eV correspond au fer métallique ( $\text{Fe}^0$  2p<sub>3/2</sub>) présent sous le film d'oxyde et le pic observé à 709,8 eV correspond au fer oxydé ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})}$  2p<sub>3/2</sub>) présent dans la couche d'oxyde [Clayton, 1986 ; Marcus, 1988 ; Clayton, 1989 ; De Vito, 1992]. Un autre pic à 712,3 eV correspond au satellite du fer oxydé. Pour le chrome (*cf.* Figure 3.3 (b)), le pic observé à 573,7 eV correspond au chrome métallique ( $\text{Cr}^0$  2p<sub>3/2</sub>) du substrat et le pic observé à 576,2 eV correspond au chrome oxydé ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})}$  2p<sub>3/2</sub>) présent dans le film d'oxyde [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; Marcus, 1988 ; Clayton, 1989]. Un autre pic à 577,8 eV correspond au pic satellite du chrome oxydé. Le signal du molybdène (*cf.* Figure 3.3 (e)) présente 3 doublets spin/orbite caractéristiques du molybdène à l'état métallique ( $\text{Mo}^0$ ) et à l'état oxydé ( $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  et  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})}$ ). Les pics observés à 227,2 eV et à 230,4 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^0$  3d<sub>5/2</sub> et à  $\text{Mo}^0$  3d<sub>3/2</sub>. Les pics observés à 228,5 eV et à 231,6 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  3d<sub>5/2</sub> et à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  3d<sub>3/2</sub>. Les pics observés à 231,6 eV (en bleu, moins intense que le pic en vert correspondant à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  3d<sub>3/2</sub>) et à 234,7 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})}$  3d<sub>5/2</sub> et à  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})}$  3d<sub>3/2</sub> [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; Marcus, 1988 ; Clayton, 1989 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992]. L'intensité relative des pics montre que le Mo présent dans le film d'oxyde natif est essentiellement sous la forme  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  ( $I[\text{Mo}^{4+(\text{ox})}]/I[\text{Mo}^{6+(\text{ox})}] \approx 2,29$ ).

Enfin le signal O 1s (*cf.* Figure 3.3 (d)) montre la présence d'espèces oxyde O<sup>2-</sup> (pic à 530,0 eV) et hydroxyde OH<sup>-</sup> (531,5 eV) [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; De Vito, 1992].

troisième pic (532,7 eV) doit être ajouté pour reproduire parfaitement le spectre expérimental [Clayton, 1986 ; De Vito, 1992 ]. Il est attribué à l'oxygène présent sous la forme H<sub>2</sub>O.

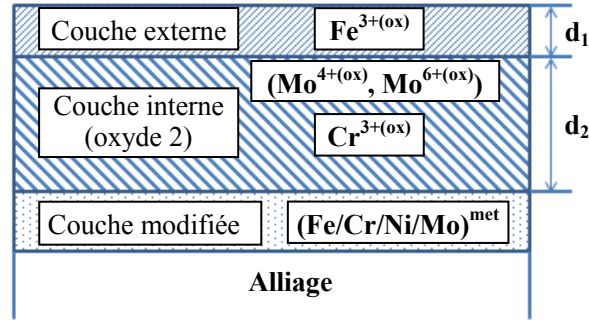
Il est à noter que, comme dans d'autres études sur le film d'oxyde natif formé sur l'acier inoxydable 316 [Montemor, 1999 ; Abreu, 2004], nous n'avons pas dissocié les contributions des espèces hydroxydes pour la résolution des spectres Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub> et Cr<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>. Selon les résultats ToF-SIMS, il est raisonnable de considérer que le pic observé à 709,8 eV et attribué à Fe<sup>3+(ox)</sup> et le pic observé à 576,2 eV et attribué à Cr<sup>3+(ox)</sup> incluent des cations métalliques liés à des ligands hydroxydes (OH<sup>-</sup>) et oxydes (O<sup>2-</sup>). En effet, le profil des ions OH<sup>-</sup> est homogène tout au long de la région du film d'oxyde (*cf.* 3.1). Selon le rapport d'intensité XPS I[OH<sup>-</sup>]/I[O<sup>2-</sup>], la fraction de ligand OH<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup> est de 0,36. Nous allons voir dans le chapitre suivant que ce rapport est beaucoup plus faible pour le film d'oxyde natif que pour le film passif formé en solution.

### 3.1.3. Modèle du film d'oxyde natif

A partir des données ToF-SIMS et XPS présentées ci-dessus, nous présentons sur la Figure 3.4 un modèle de composition chimique de la surface de l'alliage couverte par le film d'oxyde natif. Le film d'oxyde est considéré comme ayant une structure duplex avec une couche externe constituée essentiellement d'oxyde de fer (Fe<sup>3+(ox)</sup>) et une couche interne constituée essentiellement d'oxyde de chrome (Cr<sup>3+(ox)</sup>). Le profil ToF-SIMS indique que le molybdène est distribué essentiellement dans la partie interne, avec une possible localisation préférentielle à l'interface entre couche externe et couche interne. Dans notre modèle, le molybdène, à l'état d'oxydation +4 et +6, est considéré comme réparti de façon homogène dans la partie interne du film (couche interne). Les données ToF-SIMS suggèrent que l'interface entre ces deux couches est diffuse et non abrupte, avec des gradients de concentration en fer oxydé et en chrome oxydé qui respectivement diminuent et augmentent à l'approche de l'interface avec l'alliage.

Dans le cas d'un alliage, il peut y avoir formation sous le film d'oxyde d'une couche métallique de composition différente de celle de l'alliage, du fait des processus d'oxydation et/ou de dissolution préférentielles se produisant en surface. Pour cela, la composition de la couche métallique sous-jacente de l'oxyde (couche modifiée) est également pris en compte

dans notre modèle.



**Figure 3.4 :** Modèle de composition chimique du film d'oxyde natif pour la quantification des données XPS

A partir de ce modèle, 9 équations avec 9 inconnues ( $k$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $D_{Cr}^{ox2}$ ,  $D_{Mo}^{ox2}$ ,  $D_{Fe}^{all}$ ,  $D_{Cr}^{all}$ ,  $D_{Ni}^{all}$ ,  $D_{Mo}^{all}$ ) sont écrites pour calculer la composition du film passif, de la couche métallique sous-jacente et l'épaisseur de chaque couche considérée. Ce système d'équations est le suivant pour un angle d'émergence  $\theta$  des photoélectrons de  $90^\circ$  :

$$I_{Fe}^{ox} = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{Fe_2O_3} \cdot D_{Fe}^{Fe_2O_3} \cdot T_{Fe} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe}^{Fe_2O_3}})) \quad (\text{Equation 3.1})$$

$$I_{Cr}^{ox} = k \cdot \sigma_{Cr} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot D_{Cr}^{ox2} \cdot T_{Cr} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3}})) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Cr}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.2})$$

$$I_{Mo}^{ox} = k \cdot \sigma_{Mo} \cdot \lambda_{Mo}^{Cr_2O_3} \cdot D_{Mo}^{ox2} \cdot T_{Mo} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Mo}^{Cr_2O_3}})) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Mo}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.3})$$

$$I_{Fe}^m = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{all} \cdot D_{Fe}^{all} \cdot T_{Fe} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Fe}^{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.4})$$

$$I_{Cr}^m = k \cdot \sigma_{Cr} \cdot \lambda_{Cr}^{all} \cdot D_{Cr}^{all} \cdot T_{Cr} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Cr}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.5})$$

$$I_{Ni}^m = k \cdot \sigma_{Ni} \cdot \lambda_{Ni}^{all} \cdot D_{Ni}^{all} \cdot T_{Ni} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Ni}^{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Ni}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.6})$$

$$I_{Mo}^m = k \cdot \sigma_{Mo} \cdot \lambda_{Mo}^{all} \cdot D_{Mo}^{all} \cdot T_{Mo} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Mo}^{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Mo}^{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 3.7})$$

$$D_{Cr}^{ox2} + D_{Mo}^{ox2} = D^{ox2} = \frac{\rho^{ox2}}{A^{ox2}} \quad (\text{Equation 3.8})$$

$$D_{Fe}^{all} + D_{Cr}^{all} + D_{Ni}^{all} + D_{Mo}^{all} = D^{all} = \frac{\rho^{all}}{A^{all}} \quad (\text{Equation 3.9})$$

$I_N^M$  est l'intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M ;  $k$  est une constante caractéristique du spectromètre ;  $\sigma_N$  est la section efficace de photo-ionisation pour l'élément N ;  $T_N$  est le facteur de transmission de l'élément N ;  $D_N^M$  est la densité de l'élément N dans la matrice M ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) donnée par  $D_N^M = \frac{\rho^M}{A^M} \cdot \%at_N^M$  où  $\rho^M$  est la masse

volumique de la matrice M ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $A^M$  la masse molaire de la matrice M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\% \text{at}_N^M$  le pourcentage atomique de l'élément N dans la matrice M ;  $\lambda_N^M$  est le libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément N dans la matrice M (Å).

Ici,  $D_N^{\text{ox}2}$  est la densité de l'élément N dans la couche interne (nommée oxyde 2) du film. Il est nécessaire d'effectuer des approximations de certaines valeurs auxquelles nous ne pouvons pas accéder. Nous faisons ainsi l'hypothèse que la valeur de  $\lambda$  d'un électron dans un mélange d'oxydes est la même que celle calculée pour cet électron dans l'oxyde majoritaire des couches étudiées. Dans notre cas, c'est le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est majoritaire dans la couche interne (oxyde 2), et nous prendrons  $\lambda_N^{\text{ox}2} = \lambda_N^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ .

Les valeurs des paramètres utilisées pour le calcul ( $\lambda$ ,  $\sigma$ , T, D) sont compilées dans la Tableau 3.1 et 3.2.

$\lambda_N^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (Å)				$\lambda_N^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (Å)				$\lambda_N^{\text{all}}$ (Å)			
$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Cr}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Ni}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Mo}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Cr}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Ni}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Mo}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{Fe}}^{\text{all}}$	$\lambda_{\text{Cr}}^{\text{all}}$	$\lambda_{\text{Ni}}^{\text{all}}$	$\lambda_{\text{Mo}}^{\text{all}}$
16,5	18,6	14,3	23,7	16,3	18,3	14	23,4	13,5	15,2	11,7	19,4

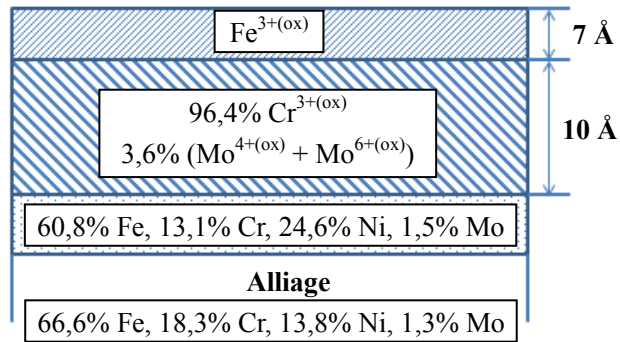
**Tableau 3.1 :** valeurs des paramètres ( $\lambda$ ) utilisées pour la quantification des données XPS

$\sigma_{\text{Fe } 2p_{3/2}}$	$\sigma_{\text{Cr } 2p_{3/2}}$	$\sigma_{\text{Ni } 2p_{3/2}}$	$\sigma_{\text{Mo } 3d_{5/2}}$	$T_{\text{Fe}}$	$T_{\text{Cr}}$	$T_{\text{Ni}}$	$T_{\text{Mo}}$	$D_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
10,82	7,69	14,61	5,62	3753	3502	4062	3008	0,066

**Tableau 3.2 :** valeurs des paramètres ( $\sigma$ , T, D) utilisées pour la quantification des données XPS

Deux approches de la résolution de notre système d'équation sont envisageables. La première est l'approche analytique. Elle consiste à résoudre les équations et rechercher les valeurs exactes qui satisfont au système étudié. Néanmoins, la complexité du système rend cette approche ardue. Nous avons choisi ici de développer une approche itérative. Elle consiste à trouver les valeurs d'épaisseurs ( $d_1$  et  $d_2$ ) qui satisfont au mieux le système étudié. Tous les calculs se font par le biais de rapports d'intensité ( $I_{\text{Cr}}^m/I_{\text{Fe}}^m$  ;  $I_{\text{Mo}}^m/I_{\text{Fe}}^m$  ;  $I_{\text{Ni}}^m/I_{\text{Fe}}^m$  ;  $I_{\text{Mo}}^{\text{ox}}/I_{\text{Cr}}^{\text{ox}}$  ;  $I_{\text{Cr}}^{\text{ox}}/I_{\text{Cr}}^m$  ;  $I_{\text{Mo}}^{\text{ox}}/I_{\text{Mo}}^m$  ;  $I_{\text{Fe}}^{\text{ox}}/I_{\text{Fe}}^m$ ) et non par le biais d'intensité absolues, pour limiter les erreurs dues aux variations d'intensité d'une analyse à l'autre.

La figure 3.5 présente le résultat des calculs.



**Figure 3.5 :** Composition et épaisseurs du film d'oxyde natif obtenues par quantification des données XPS par un modèle de stratification duplex

La composition de notre alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo (% m) étant 66,6Fe-18,3Cr-13,8Ni-1,3Mo (% at), nous pouvons formuler comme suit les caractéristiques les plus importantes du film d'oxyde natif formé en surface :

i) Un film duplex (structure bicouche) constitué d'oxyde de fer dans la partie externe et d'oxyde de chrome dans la partie interne. Le Mo, à l'état d'oxydation +4 et +6 (très majoritairement à l'état +4,  $\approx 69,6\%$ ), est concentré dans la partie interne du film d'oxyde natif.

ii) Le Cr est enrichi dans le film d'oxyde natif ( $\approx 56,7\%$  des cations métalliques). Celui-ci ne contient que des traces d'oxyde de nickel ( $< 1\%$ ).

iii) L'alliage sous le film d'oxyde est appauvri en Cr et enrichi en Ni métalliques.

iv) L'épaisseur globale du film est d'environ de 1,7 nm, avec une couche interne ( $\approx 1,0$  nm) plus épaisse que la couche externe ( $\approx 0,7$  nm).

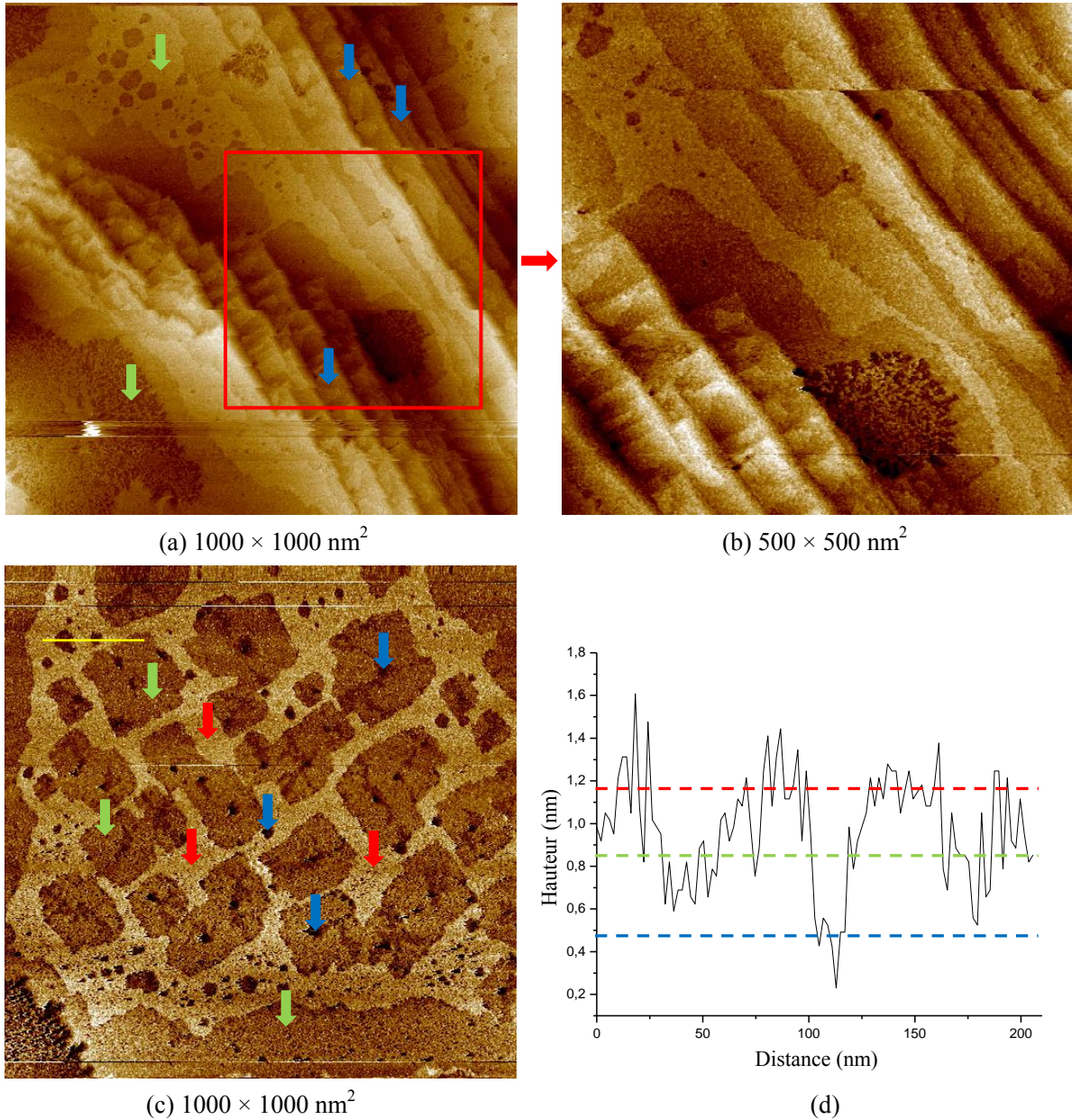
Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Abreu *et al.* [Abreu, 2004], qui constatent le film oxyde natif formé sur l'acier inoxydable 316 peut être considéré comme un oxyde de Fe et de Cr de 1,5~2,0 nm d'épaisseur totale. Cependant dans leur étude, aucune espèce de molybdène oxydé n'a été détectée dans le film alors que nos résultats indiquent la présence de  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  en faible quantité.

Il est à noter que, bien que la concentration de  $\text{Mo}^{\text{ox}}$  ( $\approx 3,6\%$  at) est non négligeable dans la couche interne, elle est proche ( $\approx 2,1\%$  at) de la concentration de molybdène dans l'alliage si elle est rapportée à la globalité du film d'oxyde. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'enrichissement prononcé en Mo dans l'oxyde natif, ni dans la couche métallique sous-jacente ( $\approx 1,5\%$  at).



### 3.2. Caractéristiques morphologiques

#### 3.2.1. Mesures STM



**Figure 3.6 :** Images STM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif : **(a)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 8 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,60 \text{ V}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,60 \text{ V}$  ; **(c)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,60 \text{ V}$  ; **(d)** profil de hauteur extrait de l'image (c) montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges ainsi que les corrugations sur ces trois niveaux dues à la morphologie nanogranulaire du film d'oxyde natif

La Figure 3.6 montre 3 images STM obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte par l'oxyde natif formé à l'air ambiant. La topographie observée est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones claires et



sombres distribuées de manière non régulière sur les terrasses. Sur les Figures 3.6 (a) et (b), des terrasses larges qui peuvent atteindre jusqu'à 360 nm de large (marquées par les flèches vertes) alternent avec des zones où les terrasses sont plus étroites allant de 30 à 54 nm de large (marquées par les flèches bleues). Les hauteurs des marches séparant les terrasses vont de 0,89 à 1,28 nm. Compte tenu de la distance réticulaire séparant deux plans successifs d'orientation (100) de l'alliage (0,18 nm), les marches mesurées sont de hauteur multi-atomique (5 à 7 plans atomiques).

Cette topographie en marches et terrasses est celle du substrat. Elle résulte de la désorientation résiduelle de la surface par rapport à l'orientation cristallographique (100) nominale obtenue sur les terrasses uniquement.

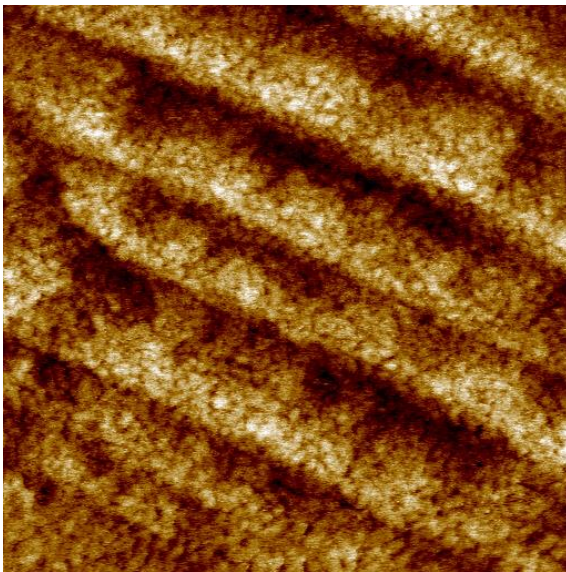
Les zones claires, intermédiaires et sombres (marquées respectivement par les flèches rouges, vertes et bleues) sont présentées Figure 3.6 (c). Deux hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer la présence de ces zones : i) ces 3 zones reflètent la présence de 3 niveaux topographiques du film d'oxyde natif : un niveau haut (zone claire), un niveau intermédiaire et un niveau bas (zone sombre) ; ii) le film d'oxyde natif contient 3 types de zones possédant une densité d'état ( $\rho$ ) qui varie et décroît dans l'ordre :  $\rho$  (zone claire) >  $\rho$  (zone intermédiaire) >  $\rho$  (zone sombre). Dans ce deuxième cas, les différences de hauteur observées entre les différentes zones ne seraient qu'apparentes et ne reflèteraient pas la topographie réelle du film d'oxyde natif. Cependant, cette deuxième hypothèse peut être exclue sur la base de nos mesures AFM qui montrent la même topographie (*cf.* 3.2.2).

Les différences de hauteur mesurées entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires vont de 0,43 à 0,56 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) de 0,43 à 0,72 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 0,82 à 1,31 nm. Une morphologie nanogranulaire est observée sur chacun de ces 3 niveaux (*cf.* Figure 3.7 (a)). Ces grains résultent de la formation du film d'oxyde natif par un phénomène de germination et croissance. La Figure 3.6 (d) présente un profil de hauteur correspondant à la droite en jaune sur l'image (c) qui confirme la présence de trois niveaux topographiques sur les terrasses larges ainsi que celle de corrugations sur chaque niveau dues à la morphologie nanogranulaire du film d'oxyde natif.

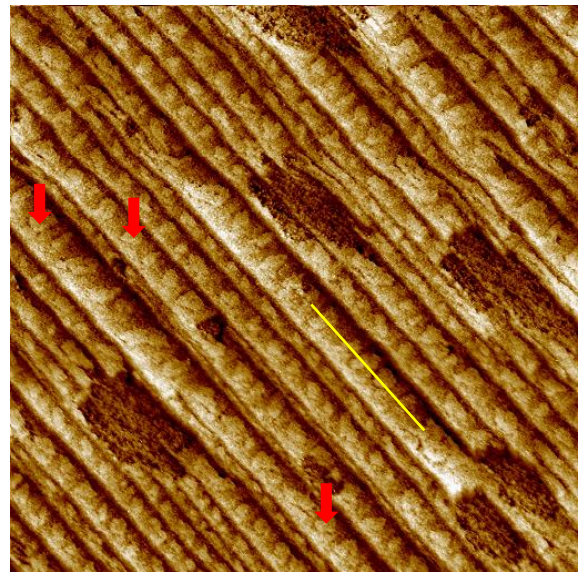
Selon notre mesure XPS, l'épaisseur équivalente du film d'oxyde natif formé sur la

surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) est d'environ 1,7 nm (*cf.* 3.1.3). La topographie observée peut donc être interprétée par une dispersion locale en épaisseur du film d'oxyde natif. Les parties les plus minces du film correspondent aux niveaux bas (sombres) dans l'image, alors que les parties les plus épaisses correspondent aux niveaux hauts (clairs) sur l'image. Ces mesures mettent en évidence le caractère non homogène en épaisseur du film d'oxyde natif formé en surface de l'alliage.

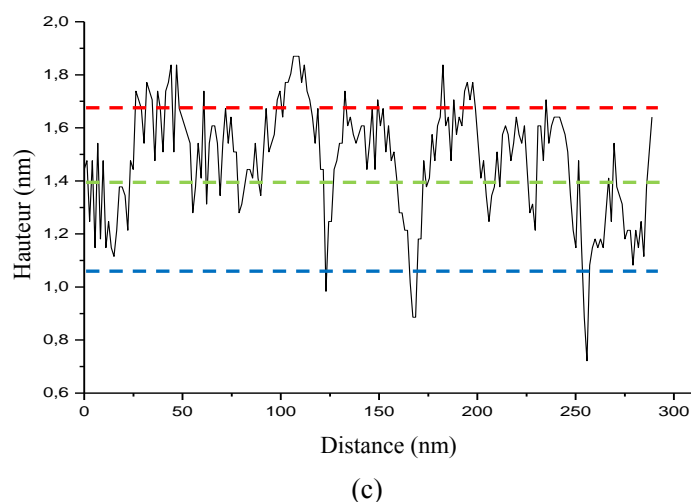
On remarque également que, sur la Figure 3.6 (c), certaines zones intermédiaires ont un contour carré (ou rectangulaire). Ces contours suivent des directions globalement parallèles et perpendiculaires à celles des bords de marche observés dans les Figures 3.6 (a) et (b) (la position de l'échantillon est inchangée au cours des mesures STM). Cette orientation préférentielle des contours est en accord avec la symétrie quaternaire de l'orientation (100) de notre alliage *cfc.* Elle suggère un effet de substrat sur l'inhomogénéité en épaisseur du film d'oxyde.



(a)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$



(b)  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$



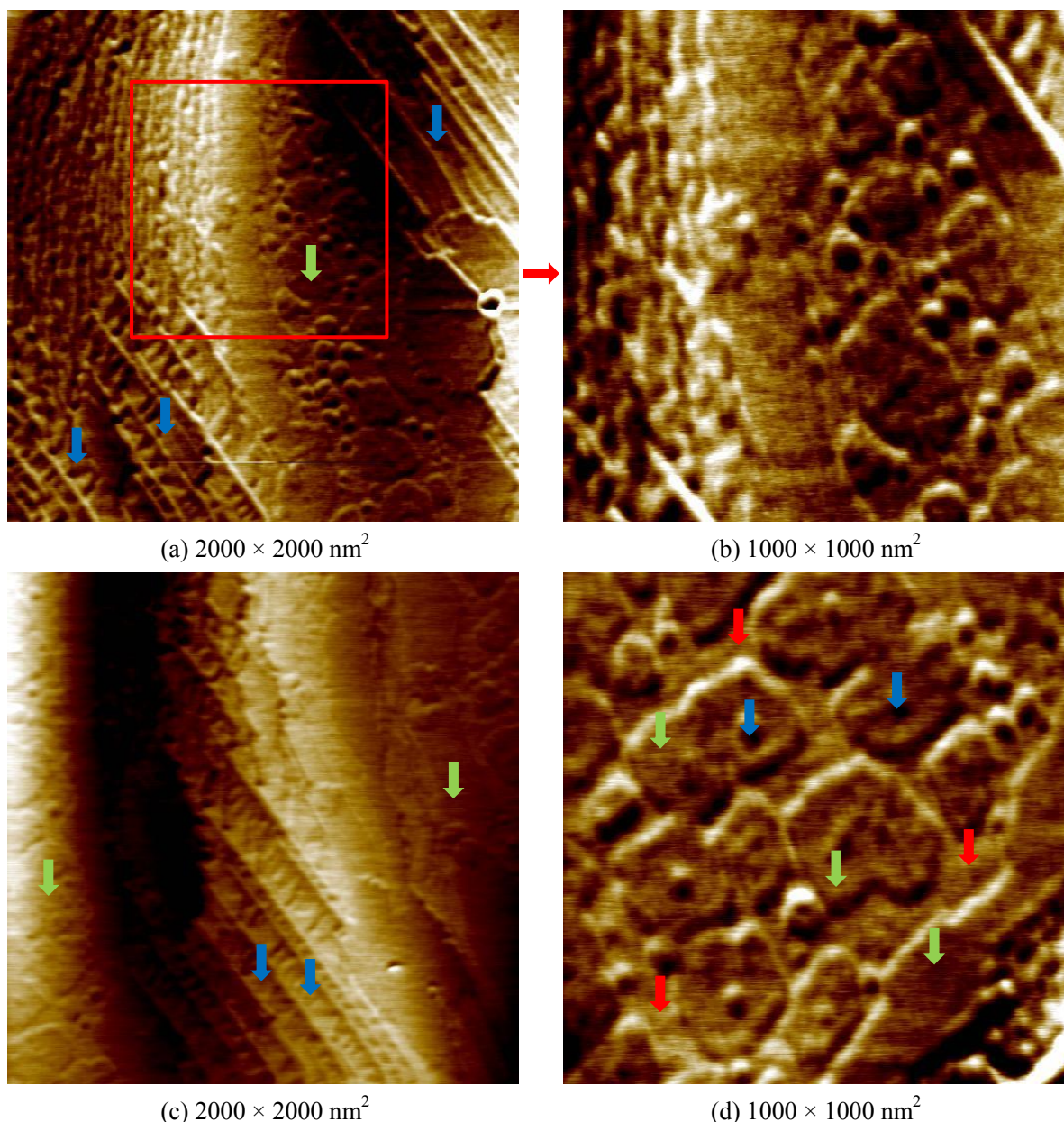
**Figure 3.7 :** Images STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif : **(a)**  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,70 \text{ V}$  ; **(b)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,80 \text{ V}$  ; **(c)** profil de hauteur extrait de l'image (b) montrant les corrugations à plus grande échelle (de quelques dizaines de nm) sur ces terrasses étroites

Les Figures 3.7 (a) et (b) montrent que, de même que les terrasses larges, les terrasses étroites présentent trois niveaux topographiques (haut, intermédiaire et bas). La morphologie nanogranulaire est aussi mise en évidence sur ces 3 niveaux. La Figure 3.7 (a) montre plus clairement la morphologie nanogranulaire sur les terrasses. Les dimensions latérales des grains varient de 3,8 à 6,1 nm et les profondeurs mesurées aux joints de grains varient de 0,3 à 0,6 nm.

La Figure 3.7 (c) présente un profil de hauteur extrait de l'image (b) montrant les corrugations à plus grand échelle sur les terrasses étroites (correspondant à la droite en jaune sur l'image (b)). Les zones de quelques dizaines de nm de largeur (marquées par les flèches rouges) correspondent aux niveaux hauts (clairs) sur l'image. Ceci confirme l'inhomogénéité (dispersion) en épaisseur du film d'oxyde natif formé sur les terrasses étroites.

### 3.2.2. Mesures AFM

La Figure 3.8 montre 4 images AFM obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte par l'oxyde natif formé à l'air ambiant.



**Figure 3.8 :** Images AFM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif : (a)  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 8 \text{ nm}$  ; (b)  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$  ; (c)  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 10 \text{ nm}$  ; (d)  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$

Les images AFM obtenues permettent de confirmer la topographie observée par STM. Nous retrouvons la plupart des caractéristiques observées sur les images STM. Toutefois les images STM permettent de mieux résoudre les détails nanostructuraux (morphologie nanogranulaire) du film.

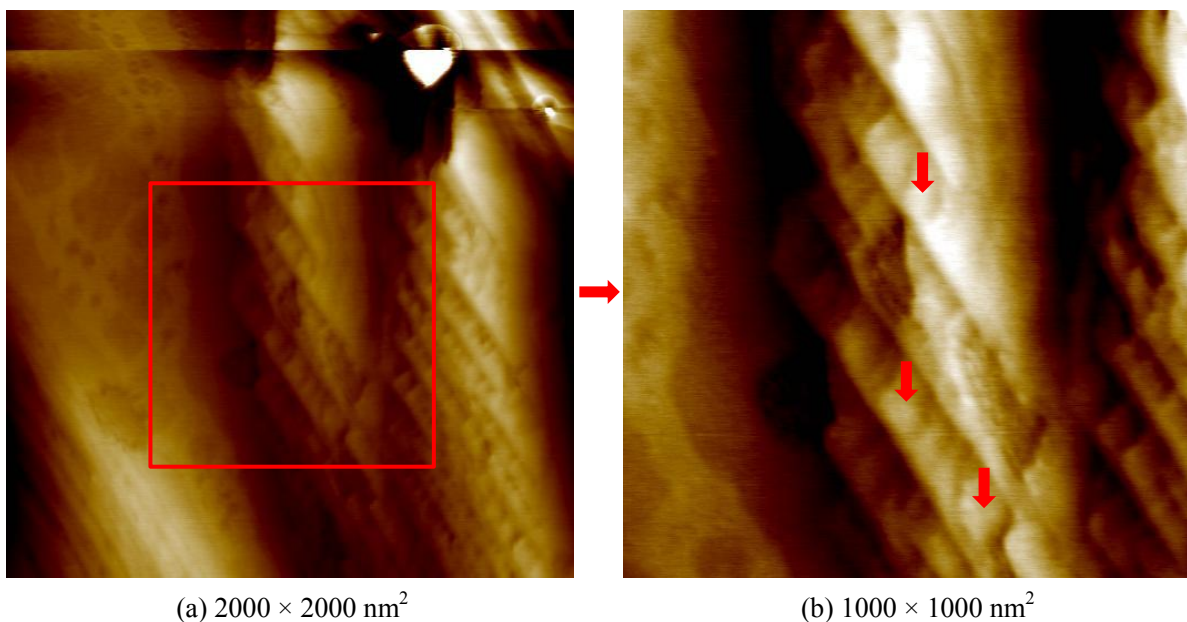
De même que celle observée par STM, la topographie est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones claires et sombres distribuées de manière non régulière sur les terrasses. Sur les Figures 3.8 (a), (b) et (c), des terrasses larges qui peuvent



atteindre jusqu'à 900 nm de large (marquées par les flèches vertes) alternent avec des zones où les terrasses sont plus étroites allant de 58 à 95 nm de large (marquées par les flèches bleues). Les hauteurs des marches séparant les terrasses sont de 0,9 à 1,7 nm.

Les zones claires, intermédiaires et sombres (marquées par les flèches rouges, vertes et bleues, respectivement) sont présentées en Figure 3.8 (d). Les différences de hauteur entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires sont de 0,55 à 0,69 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) sont de 0,50 à 0,68 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 1,26 à 1,62 nm. Ces valeurs, compilées dans le Tableau 3.4, sont en bon accord avec celles obtenues par STM.

Ces mesures AFM permettent d'exclure que les différences de hauteur observées entre les différentes zones par STM proviennent d'un effet d'inhomogénéité de la structure électronique de la couche d'oxyde et montrent donc que les variations de hauteur apparentes mesurées en STM sont essentiellement de nature topographique.



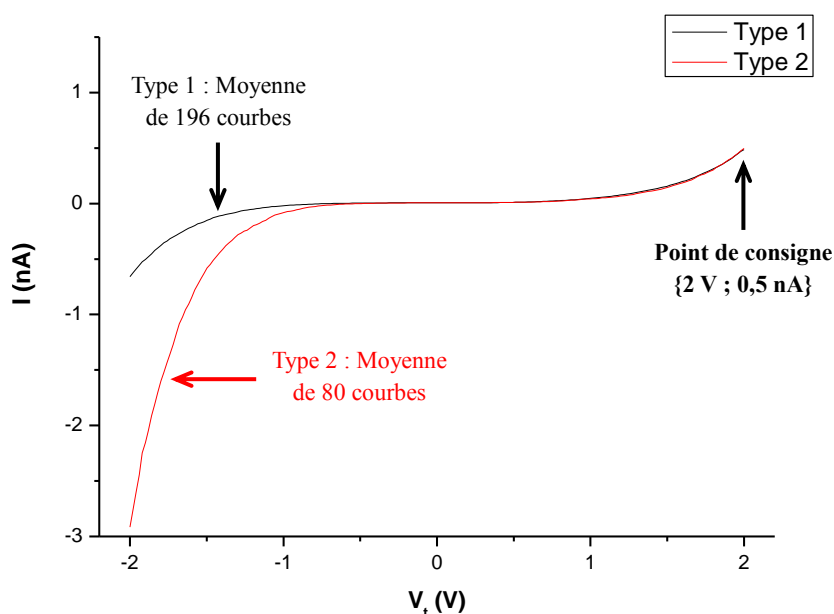
**Figure 3.9 :** Images AFM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif : (a)  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 16 \text{ nm}$  ; (b)  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6 \text{ nm}$

Sur la Figure 3.9 (a) et (b), nous pouvons observer que, de même que les terrasses larges, les terrasses étroites présentent trois niveaux topographiques (haut, intermédiaire et bas). Comme nous l'avons observé par STM, la surface présente des corrugations à plus grande échelle sur les terrasses étroites. Ces zones de quelques dizaines de nm de largeur (marquées par les flèches rouges) correspondent aux niveaux hauts (clairs) sur l'image. Ceci confirme la

discontinuité (dispersion) en épaisseur du film d'oxyde natif formé sur les terrasses étroites.

### 3.3. Caractéristique électronique

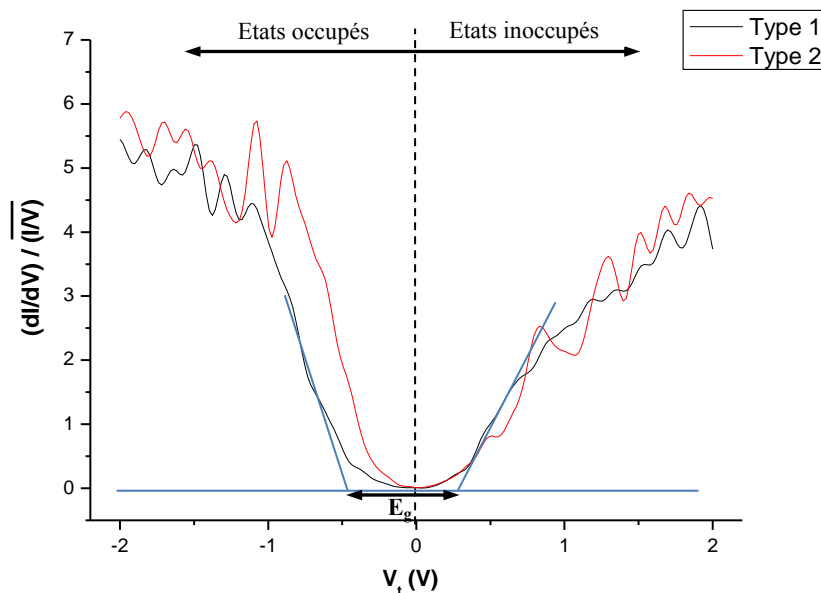
Les courbes STS obtenues sur la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif sont présentées sur la Figure 3.10. Ces courbes  $I(V_t)$  ont été obtenues avec un point de consigne de  $\{2 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$  et une rampe linéaire de tension appliquée sur l'échantillon ( $-2 \text{ V} \leq \text{Sample Bias} \leq 2 \text{ V}$ ). Rappelons ici que les courbes  $I(V_t)$  sont obtenues avec la boucle d'asservissement désactivée (cf. 2.3). Dans notre étude, un délai (*pre-sweep delay*) de 10 ms entre la désactivation de la boucle d'asservissement et le début de la rampe de tension a été imposé afin de stabiliser la position de la pointe. La durée de la rampe (*sweep duration*) est de 100 ms. Les courbes obtenues sont de 2 types. Le Type 1 est la moyenne de 196 courbes mesurées et le Type 2 est la moyenne de 80 courbes mesurées.



**Figure 3.10 :** Courbes  $I(V_t)$  moyennes obtenues sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte d'oxyde natif. La courbe noire est la moyenne de 196 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 80 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension ( $V_t$ ) est appliquée entre -2 et 2 V. Le point de consigne est de  $\{2 \text{ V} ; 0,5 \text{ nA}\}$ .

Les courbes de conductance différentielle normalisée  $(dI/dV)/\overline{(I/V_t)}$  sont présentées sur la Figure 3.11. Les deux types de courbes se différencient essentiellement par la partie correspondant aux états occupés. La densité en bord de bande valence y est plus importante sur les courbes de Type 2. Un exemple de la représentation graphique de la détermination de

la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est présenté sur la Figure. La largeur de la bande interdite mesurée à partir des courbes de conductance différentielle normalisée est plus faible sur les courbes de Type 2 ( $0,66 \pm 0,10$  eV) que sur les courbes de Type 1 ( $0,80 \pm 0,09$  eV).



**Figure 3.11 :** Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes  $I(V_t)$  moyennes de la Figure 3.10. La courbe noire correspond à l'allure de Type 1 et la courbe rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 V. Les états inoccupés sont sondés pour des biais positifs et les états occupés sont sondés pour des biais négatifs.

L'origine des différences observées entre les deux types de courbes obtenues reste inconnue à ce stade de l'étude. Les deux types de courbes ont été obtenus indifféremment sur des niveaux topographiques haut, bas ou intermédiaire (chaque niveau topographique présente les deux types de courbes). Par ailleurs la résolution des images STS ne permet pas de conclure quant à une éventuelle corrélation entre la nanostructure granulaire (grains, joints de grains) de la couche d'oxyde et chacun des types de courbe STS mesurés.

Selon nos mesures ToF-SIMS et XPS, l'oxyde natif formé sur la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) peut être considéré comme un film duplex constitué principalement d'oxyde de fer ( $Fe^{3+}$ ) dans la partie externe et d'oxyde de chrome ( $Cr^{3+}$ ) dans la partie interne. Le Mo se situe dans la partie interne du film en faible quantité. Par conséquent la largeur de la bande interdite attendue est intermédiaire entre celles des oxydes de fer et de chrome (2,0 à 3,4 eV).

Les valeurs de la largeur de la bande interdite obtenues par STS sont faibles par rapport

aux données recensées pour les oxydes de fer ( $\approx 2,0$  eV) [Hakiki, 1998] et de chrome (2,0 à 3,4 eV) [Sunseri, 1987 ; Young, 1987 ; Di Quarto, 1990], obtenues par spectroscopie de photocourant (*cf.* 1.2.3.5).

Cette différence peut avoir plusieurs origines :

(i) La présence de défauts chimiques et/ou structuraux en surface du film induisant des états de surface dans le gap. En effet, Virtanen *et al.* constatent que, pour l'oxyde de Cr, la valeur de  $E_g$  plus faible que pour l'oxyde idéal serait due à la non-stoechiométrie des composés et l'inhomogénéité du film d'oxyde [Virtanen, 1995]. De plus, concernant l'influence de Mo sur les propriétés électroniques des films passifs, certains auteurs rapportent que le comportement semi-conducteur des films passifs couvrant ces alliages est lié à la présence d'un élément de valence plus élevée, comme le molybdène [Sunseri, 1987]. Selon Montemor *et al.*, l'influence de Mo sur la capacité du film pourrait être liée à une diminution du nombre de donneurs dans les couches d'oxyde de fer du film. La présence de Mo affecte également la structure de défauts de la région interne de l'oxyde de chrome [Montemor, 1999].

(ii) La densité élevée de défauts dans le film réduisant considérablement le gap par rapport à un oxyde bien cristallisé. Dans le cas des alliages ionoxydables contenant du molybdène, la structure des films passifs formés serait plutôt amorphe selon certains auteurs [Clayton, 1986 ; Brooks, 1986 ; Mischler, 1991]. Ceci pourrait aussi être une cause de la présence d'états électroniques réduisant la largeur de la bande interdite.

(iii) La contribution du substrat par effet tunnel à travers le film ultra mince d'oxyde. Selon notre mesure XPS, l'épaisseur globale (épaisseur équivalente moyenne) du film d'oxyde natif formé sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) est d'environ de 1,7 nm, et il existe une dispersion locale en épaisseur dans certaines zones selon notre mesure STM. Ainsi, les zones les plus minces pourraient avoir une épaisseur d'environ 1 nm seulement.

### **3.4. Comparaison des alliages FeCrNi(100) et FeCrNiMo(100) couverts par le film d'oxyde natif**

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats XPS, STM, STS et AFM obtenus sur les surfaces monocristallines de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et l'alliage



Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couvertes par l'oxyde natif formé à l'air ambiant. Les préparations de surface des échantillons sont identiques pour ces deux alliages (*cf.* 2.7).

Maurice *et al.* ont montré par XPS que le film d'oxyde natif formé sur la surface monocristalline de l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) est constituée d'un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer légèrement enrichi en chrome [Maurice, 1998]. L'épaisseur totale est de 1,8 à 2,0 nm (*cf.* Tableau 3.3). Les premières couches métalliques sous le film d'oxyde sont enrichies en nickel. L'épaisseur équivalente de la couche d'hydroxyde de surface est calculée inférieure à 0,1 nm, ce qui correspondrait à une couverture partielle de la couche d'oxyde par un composé hydroxyde ou à une couverture totale par une monocouche d'ions hydroxydes.

Alliage	Composition du film d'oxyde natif	Phase métallique sous le film	Epaisseur du film (nm)	Références
Fe-18Cr-13Ni(100) (3 h d'exposition à l'air)	73% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60Fe-8Cr-32Ni	1,8	[Maurice, 1998]
Fe-18Cr-13Ni(100) (20 h d'exposition à l'air)	79% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50Fe-19Cr-31Ni	2,0	
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)	41,2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -56,7% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,5% MoO <sub>2</sub> -0,6% MoO <sub>3</sub>	60,8Fe-13,1Cr-24,6Ni -1,5Mo	1,7	cette étude

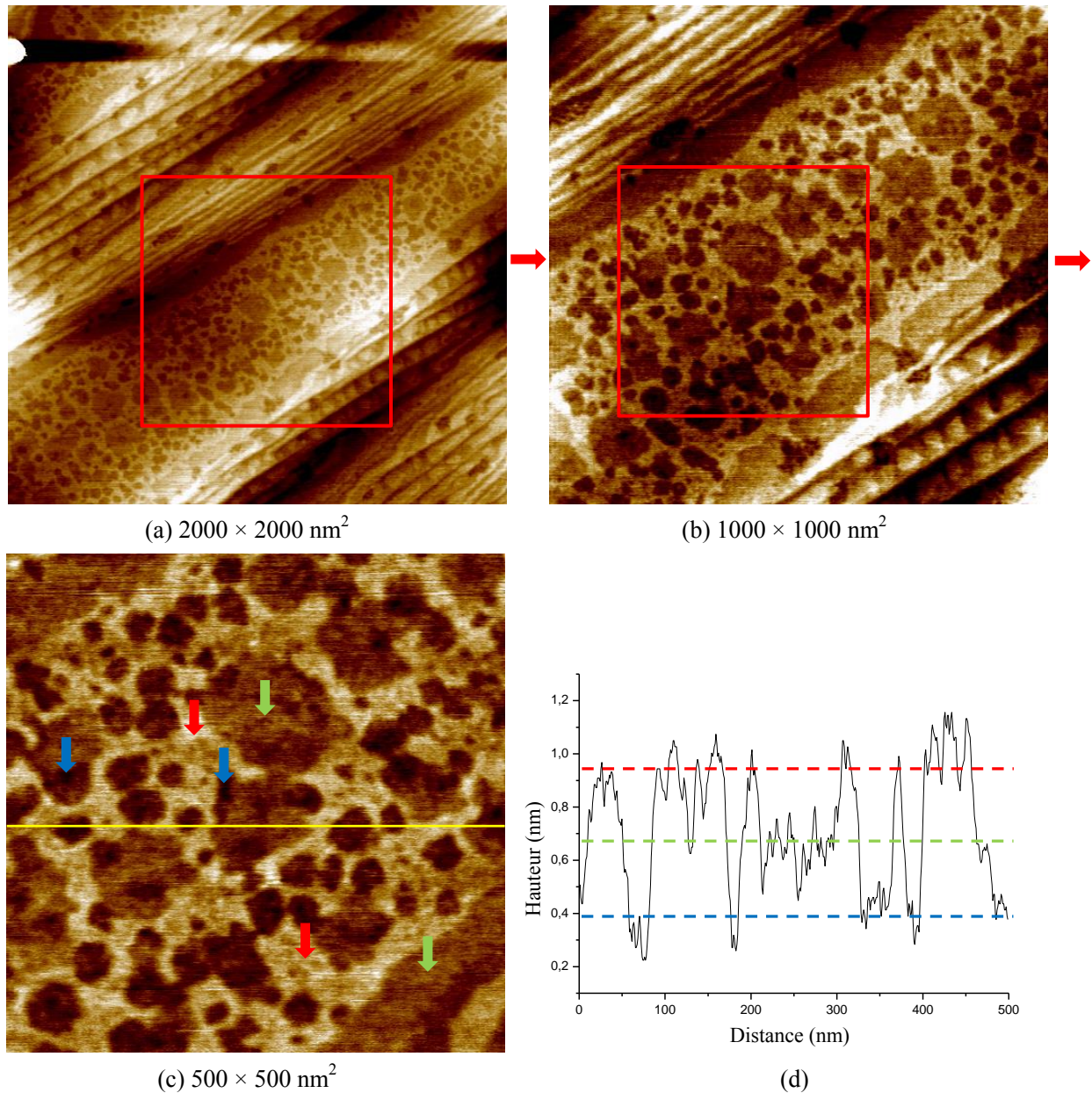
**Tableau 3.3 :** Comparaison de la composition chimique et de l'épaisseur des films d'oxyde natif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) lors de l'exposition à l'air

A partir de ces données, nous pouvons conclure que l'épaisseur totale de l'oxyde natif est pratiquement indépendante de la présence de Mo. Ceci est corroboré par d'autres auteurs [Montemor, 1999 ; Hashimoto, 2007]. Il y a un enrichissement en Ni dans la couche métallique sous-jacente pour les deux alliages.

Cependant, et comme indiqué par Montemor *et al.* [Montemor, 1999], nos données montrent que quand Mo est présent dans l'alliage, il y a un enrichissement beaucoup plus prononcé en oxyde de chrome dans le film d'oxyde natif, puisque celui-ci contient  $\approx 57\%$  d'oxyde de chrome contre 21 à 27% sur l'alliage sans molybdène (*cf.* Tableau 3.3).

Les Figures 3.12 (a)~(c) montrent une succession d'images AFM de grossissement croissant obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) couverte par l'oxyde natif formé à l'air ambiant. Nous retrouvons la topographie caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones claires et sombres distribuées de manière

non régulière sur les terrasses. La Figure 3.12 (d) présente un profil de hauteur extrait de l'image (c) montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges.



**Figure 3.12 :** Images AFM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) couverte d'oxyde natif : (a)  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$  ; (b)  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$  ; (c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$  ; (d) profil de hauteur extrait de l'image (c) montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges du film d'oxyde natif

Les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges ainsi que la taille latérale des grains) des films d'oxyde natif formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) mesurées par STM et AFM sont compilées dans le Tableau 3.4.

	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)	Références
	Haut-Intermédiaire (nm)	Intermédiaire-Bas (nm)	Haut-Bas (nm)		
Fe-18Cr-13Ni(100) <b>STM</b>	$0,36 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,09$	$1,21 \pm 0,09$	$5,43 \pm 0,71$	[Massoud, 2013]
Fe-18Cr-13Ni(100) <b>AFM</b>	$0,47 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,09$	$0,96 \pm 0,15$		cette étude
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) <b>STM</b>	$0,49 \pm 0,06$	$0,55 \pm 0,12$	$1,02 \pm 0,20$	$5,29 \pm 0,86$	cette étude
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) <b>AFM</b>	$0,61 \pm 0,07$	$0,60 \pm 0,08$	$1,49 \pm 0,15$		cette étude

**Tableau 3.4 :** Comparaison des caractéristiques morphologiques des films d'oxyde natif formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

Nous pouvons constater que les valeurs des différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges ainsi que les tailles latérales des grains sont presque identiques pour ces deux alliages. Par conséquent, la présence du molybdène ne modifie pas significativement la morphologie du film d'oxyde natif. On retrouve, en présence de Mo dans l'alliage, des variations locales d'épaisseur du film induisant 3 niveaux topographiques. Les caractéristiques granulaires sont identiques puisque la même taille de grain est mesurée en présence et en l'absence de Mo.

Le Tableau 3.5 présente une comparaison des largeurs de bande interdite mesurées à partir des courbes de conductance différentielle normalisée obtenues par STS pour des films d'oxyde natif formés sur les alliages Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100).

Alliage	Type 1	Type 2	Références
Fe-18Cr-13Ni(100)	$E_g = 1,10 \pm 0,10$ eV (entre $-0,58 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05$ eV)	$E_g = 0,91 \pm 0,10$ eV (entre $-0,39 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05$ eV)	[Massoud, 2012]
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)	$E_g = 0,80 \pm 0,09$ eV (entre $-0,45 \pm 0,05$ et $0,35 \pm 0,05$ eV)	$E_g = 0,66 \pm 0,10$ eV (entre $-0,34 \pm 0,05$ et $0,32 \pm 0,05$ eV)	cette étude

**Tableau 3.5 :** Comparaison des largeurs de bande interdite mesurées à partir des courbes de conductance différentielle normalisée pour des films d'oxyde natif formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

Comme discuté auparavant, toutes ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par PCS pour les oxydes de fer et de chrome et recensées dans la littérature. Les largeurs de la bande interdite sont plus faibles pour l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) que pour l'alliage

Fe-18Cr-13Ni(100) bien que l'enrichissement en oxyde de chrome y soit plus marqué. Ceci pourrait résulter de la présence de  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  dans le film d'oxyde natif. Cependant, l'origine des différences de  $E_g$  n'est pas évidente à ce stade et doit être confirmée par des comparaisons sur les films passifs formés en solution sur ces 2 types d'alliage.

### 3.5. Conclusion

A partir des données ToF-SIMS et XPS présentées dans ce chapitre, nous pouvons conclure que le film d'oxyde formé sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) peut être considéré comme ayant une structure duplex avec une couche externe constituée essentiellement d'oxyde de fer ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})}$ ) et une couche interne constituée essentiellement d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})}$ ). Le profil ToF-SIMS indique que le molybdène, mesuré à l'état d'oxydation +4 et +6 par XPS, est principalement présent dans la couche interne et pourrait être localisé préférentiellement à l'interface avec la couche externe. Le Cr est fortement enrichi dans le film d'oxyde natif qui ne contient que des traces d'oxyde de nickel (< 1%). L'alliage sous le film d'oxyde est appauvri en Cr métallique et enrichi en Ni métallique.

A partir des comparaisons avec le film d'oxyde natif formé sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100), nous pouvons conclure que l'épaisseur totale de l'oxyde natif est pratiquement indépendante de la présence de Mo. Il y a un enrichissement de Ni dans la couche métallique sous-jacente pour les deux alliages. Cependant, nos données montrent que quand Mo est présent dans l'alliage, il y a un enrichissement beaucoup plus prononcé en oxyde de chrome dans le film d'oxyde natif. Il n'y a pas d'enrichissement marqué en Mo dans l'oxyde natif, ni dans la couche métallique sous-jacente.

Les caractéristiques topographiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que taille latérale des grains) des films d'oxyde natif formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) obtenues par STM et AFM montrent que la présence du molybdène ne modifie pas significativement la morphologie du film d'oxyde natif.

Les mesures STS montrent que, bien que plus enrichi en oxyde de chrome, le film d'oxyde natif formé sur l'alliage contenant du Mo présente une largeur de bande interdite inférieure à celle mesurée en l'absence de Mo, qui pourrait s'expliquer par la présence de

cations  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  de valence différente des cations  $3+$  majoritairement présents.

Nous allons comparer dans le chapitre suivant ces caractéristiques avec celles des films passifs formés en milieu acide ( $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) pour des temps de passivation différents. Ceci permettra d'élucier l'effet de la passivation ainsi que l'effet du vieillissement, et de discuter l'effet du molybdène.

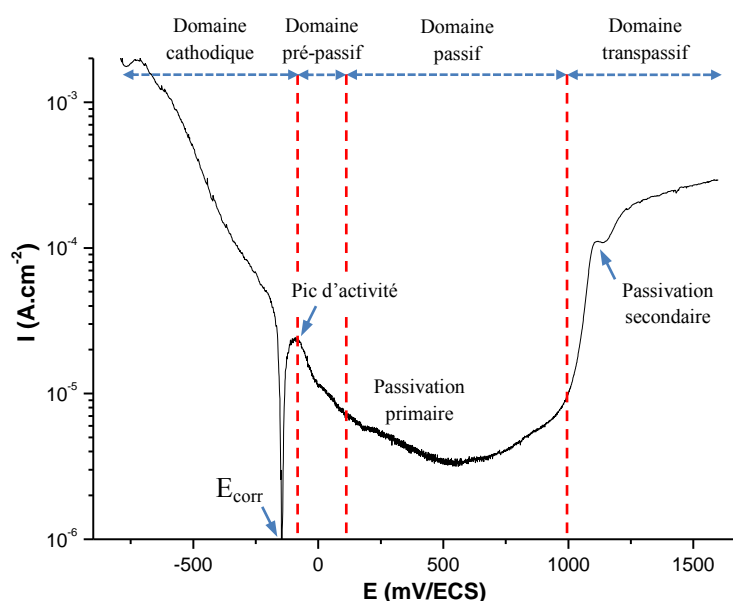
## Chapitre IV: Etude *ex situ* de la couche passive formée sur l'alliage FeCrNiMo(100) en milieu acide

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de caractériser la composition chimique, la nanostructure et les propriétés électroniques des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour des temps de passivation différents (2 et 20 heures), et de les comparer à celles du film d'oxyde natif formé sur le même alliage ainsi qu'à celles de films passifs formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100).

Nous présentons dans un premier temps les mesures électrochimiques (courbes de polarisation) permettant de définir les conditions de passivation. Ensuite, nous présentons les mesures ToF-SIMS et XPS de la composition chimique des films passifs. Puis, nous présentons les mesures topographiques réalisées par deux techniques d'imagerie (*ex situ* STM et AFM). Enfin, les données STS sur les propriétés électroniques des films sont présentées. Les résultats obtenus sur le film d'oxyde natif et les films passifs pour les alliages avec et sans Mo sont ensuite comparés pour discuter l'effet de la passivation et du vieillissement et l'effet du molybdène.

### 4.1. Etude électrochimique : courbes de polarisation

#### 4.1.1. Mesure en cellule électrochimique classique

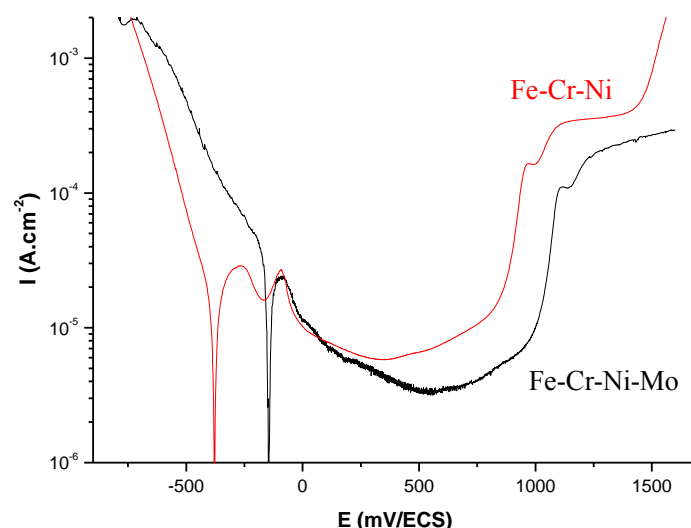


**Figure 4.1 :** Courbe de polarisation enregistrée sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH  $\approx$  1,3) en cellule électrochimique classique. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

La Figure 4.1 montre la courbe de polarisation enregistrée sur le monocristal Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide. Le milieu d'étude est 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH  $\approx$  1,3) désaéré par barbotage d'argon. L'échantillon était préparé selon le protocole opératoire présenté dans le chapitre II (*cf.* 2.7). Après installation de la cellule électrochimique, le balayage anodique en potentiel est réalisé depuis -800 mV jusqu'à +1600 mV/ECS à une vitesse de 1 mV/s sans aucun prétraitement de réduction cathodique.

Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), pour lequel le courant global pour toutes les réactions d'oxydo-réduction se produisant à la surface de l'alliage est nul, est de -146 mV/ECS. Ce potentiel est caractéristique du système "milieu-surface du matériau" et dépend notamment de la composition de surface du matériau. Dans la partie anodique ( $E > E_{\text{corr}}$ ), la courbe I-E montre un pic d'activité, correspondant au maximum de la dissolution active, situé à  $E_s \approx -90$  mV. Au-delà de ce pic, la densité de courant chute rapidement dans le domaine pré-passif entre -90 et 100 mV environ puis varie peu avec le potentiel entre 100 et 1000 mV indiquant ainsi que la largeur du domaine passif peut être estimée à environ 900 mV. Au-dessus de 1000 mV environ, la densité du courant augmente rapidement indiquant que le domaine transpassif est atteint.

La densité de courant ( $\approx 2,43 \cdot 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>) correspondant au pic d'activité est faible du fait de l'oxydation de la surface et de la formation d'un film d'oxyde natif pendant le transfert à l'air de l'échantillon du tube de recuit à la cellule électrochimique ( $\approx$  5 min). On note un palier étroit de densité de courant à environ 1120 mV/ECS, correspondant à une passivation secondaire. Selon certains auteurs, la présence de ce palier est liée à l'oxydation de Cr<sup>3+</sup> en Cr<sup>6+</sup> [Wijesinghe, 2006 ; Feng, 2010].



**Figure 4.2 :** Courbes de polarisation enregistrées sur un alliage polycristallin Fe-Cr-Ni et l'alliage monocristallin Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH  $\approx$  1,3) en cellule électrochimique classique. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

Nous avons réalisé une même expérience de polarisation sur un alliage polycristallin de Fe-Cr-Ni afin de comparer le comportement électrochimique d'alliages avec ou sans Mo (*cf.* Figure 4.2).

Dans le cas de l'alliage Fe-Cr-Ni, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}} = -378$  mV/ECS) est déplacé cathodiquement (*cf.* Tableau 4.1). La différence de  $E_{\text{corr}}$  entre les 2 alliages est de 230 mV. Un tel effet du Mo sur le potentiel de corrosion a déjà été observé sur des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni [Marcus, 1988 ; Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008 ; Pardo, 2008b]. Selon ces auteurs, le Mo affecte le potentiel de corrosion, mais il n'aurait aucun effet ou seulement un effet mineur sur le potentiel de passivation.

Pour l'alliage Fe-Cr-Ni, on remarque que la courbe de polarisation présente 2 pics d'activité (à  $E = -270$  mV et  $-92$  mV/ECS), le second étant superposé à celui de l'alliage Fe-Cr-Ni-Mo. La présence de 2 pics d'activité pourrait être liée au caractère polycristallin de l'alliage Fe-Cr-Ni. Les potentiels de passivation (mesurés au maximum du pic d'activité) pour ces 2 alliages sont presque identiques si l'on considère le 2<sup>ème</sup> pic pour l'alliage Fe-Cr-Ni (*cf.* Tableau 4.1).

Le comportement électrochimique après le pic d'activité est similaire pour les 2 alliages. Les 2 courbes présentent un palier étroit de densité de courant correspondant à une passivation secondaire. Cependant comme pour le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les potentiels



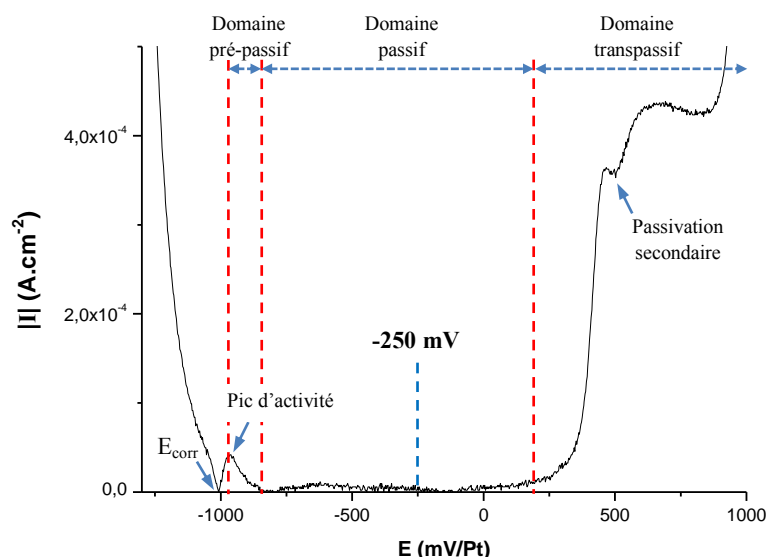
correspondant au début du domaine transpassif et à la passivation secondaire sont déplacés du côté anodique pour l'alliage contenant du Mo. En conséquent, le domaine passif est élargi pour l'alliage contenant du Mo. Cet effet avait aussi été observé sur des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni contenant du Mo [Rockel, 1973].

Selon la littérature, l'effet de Mo est le plus significatif dans la région de dissolution anodique active où il diminue la densité de courant critique. Les auteurs s'accordent pour dire que l'addition de molybdène diminue la densité de courant dans la région active d'environ un ordre de grandeur pour les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni [Rockel, 1973 ; Olefjord, 1980 ; Marcus, 1988 ; Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008]. Ainsi, le Mo affecte le courant au pic de passivation, mais il n'a aucun effet, ou seulement un effet mineur, sur le courant dans la région passive ou transpassive [De Vito, 1992]. Dans notre étude, nous n'avons pas observé d'effet marqué du Mo sur la densité de courant (mesurée au maximum du pic d'activité). Toutefois, la densité de charge dans le domaine actif est bien inférieure en présence de Mo du fait de la présence d'un seul pic d'activité. De plus, nous observons que le courant résiduel dans le domaine passif (densité de courant minimum mesurée dans le domaine passif) est légèrement plus faible pour l'échantillon avec Mo (*cf.* Tableau 4.1). Ce résultat est en accord avec certains auteurs qui indiquent que l'addition de molybdène ne diminue pas seulement la densité de courant dans la région active, mais aussi dans la région passive [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b ; Hashimoto, 2007].

Echantillon	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Potentiel de passivation (mV/ECS)	Densité de courant maximum ( $A.cm^{-2}$ )	Densité de courant résiduel ( $A.cm^{-2}$ )
Fe-Cr-Ni (polycristallin)	-378	-90	$2,71.10^{-5}$	$5,79.10^{-6}$
Fe-Cr-Ni-Mo(100) (monocristallin)	-146	-90	$2,43.10^{-5}$	$3,16.10^{-6}$

**Tableau 4.1 :** Caractéristiques électrochimiques (potentiel de corrosion, potentiel de passivation, densité de courant maximum, densités de courant résiduel) de l'alliage polycristallin Fe-Cr-Ni et de l'alliage monocristallin Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) polarisés en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH ≈ 1,3)

#### 4.1.2. Mesure en cellule électrochimique STM

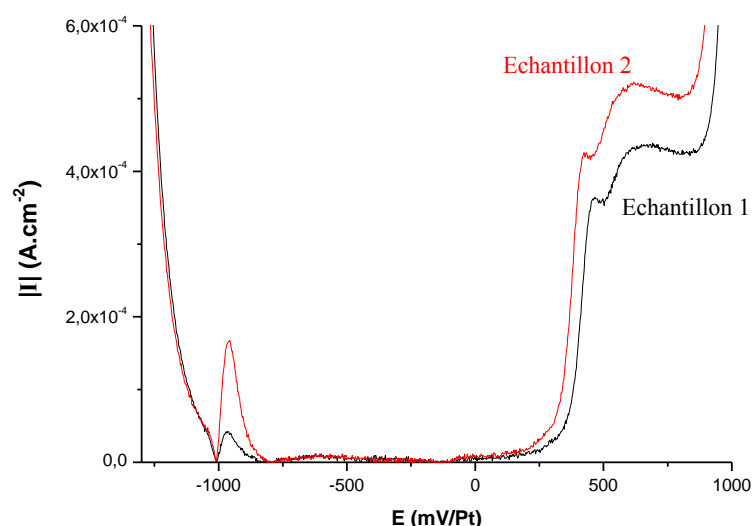


**Figure 4.3 :** Courbe de polarisation enregistrée sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH ≈ 1,3) dans la cellule électrochimique STM. La vitesse de balayage est de 5 mV/s.

La Figure 4.3 montre la courbe de polarisation enregistrée sur le monocristal Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH ≈ 1,3) dans la cellule EC-STM. Cette fois-ci, une électrode de référence en platine est utilisée (*cf.* 2.1.2). L'expérience de polarisation potentiodynamique a été réalisée à une vitesse de 5 mV/s du potentiel de circuit ouvert (-920 mV/Pt) jusqu'à -1300 mV/Pt (balayage cathodique), puis de -1300 mV jusqu'à ≈ +1000 mV/Pt (balayage anodique). Dans la figure, seule la courbe correspondant au balayage anodique est présentée. Du fait de bruit important à faible courant, nous avons porté sur l'axe Y la valeur absolue de la densité de courant ( $|I|$ ) selon une échelle linéaire.

Le potentiel de corrosion est de -1007 mV/Pt. Le potentiel de passivation est de ≈ -960 mV/Pt. La densité de courant au pic d'activité est de ≈  $4,20 \cdot 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>. De même que la courbe enregistrée dans la cellule électrochimique classique, la courbe de polarisation enregistrée dans la cellule EC-STM révèle un domaine pré-passif (-960 à -850 mV/Pt), un domaine passif (-850 à +150 mV/Pt) et un domaine transpassif (> 150 mV/Pt). La largeur du domaine passif peut être estimée à environ 1000 mV. De plus, un palier étroit de la densité de courant correspondant à une passivation secondaire est aussi observé à d'environ 466 mV/Pt.

Les comportements électrochimiques similaires observés dans la cellule EC-STM et dans la cellule électrochimique classique permettent de valider cette cellule EC-STM.



**Figure 4.4 :** Courbes de polarisation enregistrées sur deux échantillons du même alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH  $\approx$  1,3) dans la cellule électrochimique STM. La vitesse de balayage est de 5 mV/s.

Nous avons réalisé la même expérience sur un 2<sup>ème</sup> échantillon de l'alliage monocristal Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (*cf.* Figure 4.4). Le potentiel de corrosion (-1011 mV/Pt) et le potentiel de passivation (-957 mV/Pt) sont identiques à ceux mesurés sur le 1<sup>er</sup> échantillon. Les seules différences sont que la densité de courant au pic d'activité est plus élevée pour l'échantillon 2 ( $\approx 1,7 \cdot 10^{-4}$  A.cm<sup>-2</sup>) que pour l'échantillon 1 ( $\approx 4,20 \cdot 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>), et que le potentiel correspondant au début du domaine transpassif est un peu plus faible pour l'échantillon 2 que pour l'échantillon 1.

Le bon accord entre ces mesures sur différents échantillons démontre la reproductibilité et la stabilité des mesures dans la cellule EC-STM et nous permet de sélectionner de façon précise des conditions expérimentales (*eg.* potentiel de passivation) pour les mesures *in situ* et *ex situ*.

Il est à noter que l'échantillon 1 est celui utilisé pour les mesures XPS, ToF-SIMS, AFM, STM (STS) (*cf.* Chapitre IV) et EC-STM (*cf.* Chapitre V).

## 4.2. Composition chimique

Les films passifs devant être analysés par XPS, ToF-SIMS, AFM et STM (STS) ont été produits dans la cellule électrochimique STM par polarisation potentiostatique anodique au milieu du domaine passif dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La passivation a été réalisée par un saut de

potentiel du potentiel de circuit ouvert (-920 mV à -890 mV/Pt) à -250 mV/Pt (*cf.* Figure 4.3). Le potentiel de l'électrode de référence en platine (Pt) est  $\approx +750$  mV par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH). Donc le potentiel de la passivation correspond à +500 mV/ESH.

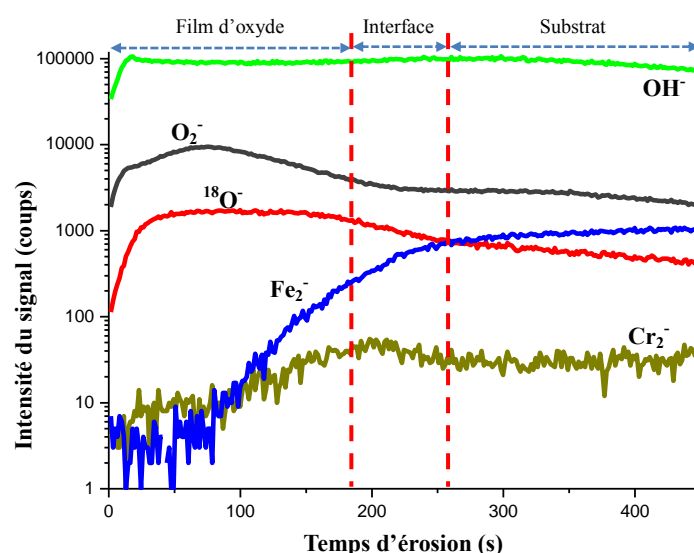
Les expériences de passivation réalisées pendant 2 heures et 20 heures ont été arrêtées par extraction de l'électrode de la solution, rinçage à l'eau ultra-pure, et séchage avec de l'air comprimé filtré.

#### 4.2.1. Mesures ToF-SIMS

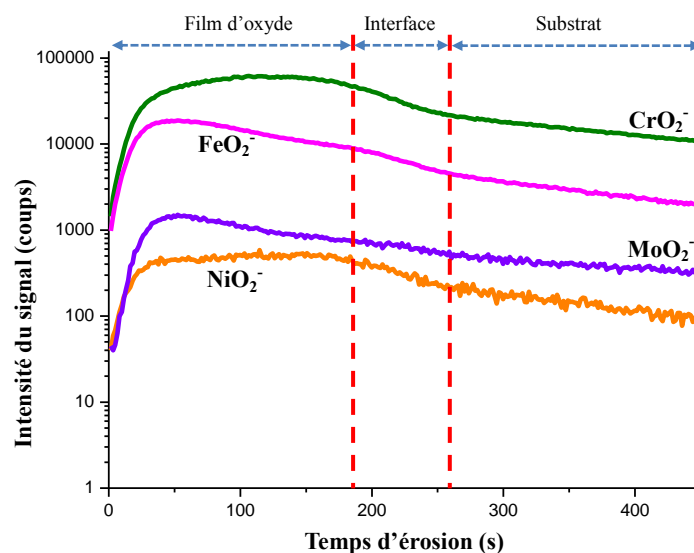
##### 4.2.1.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_S = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures

La Figure 4.5 présente les profils ToF-SIMS obtenus en ions négatifs sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pendant 2 heures.

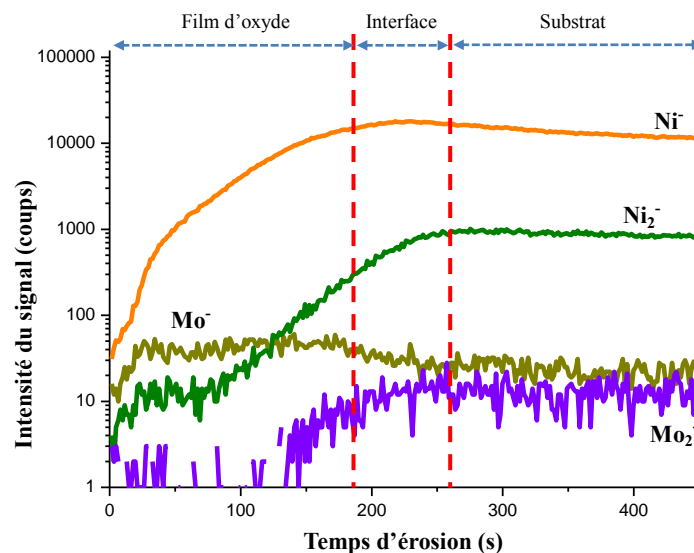
Comme pour le film d'oxyde natif (*cf.* 3.1.1), nous avons sélectionné les ions  $FeO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $NiO_2^-$ ,  $MoO_2^-$  comme les ions respectivement caractéristiques des oxydes de fer, chrome, nickel et molybdène. Les ions de  $Fe_2^-$ ,  $Cr_2^-$ ,  $Ni^-$ ,  $Ni_2^-$ ,  $Mo^-$  et  $Mo_2^-$  sont ceux choisis comme marqueurs des éléments métalliques fer, chrome, nickel et molybdène.



(a)



(b)



(c)

**Figure 4.5 :** Profil ToF-SIMS en ions négatifs de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 2 heures (érosion par ions Cs<sup>+</sup> (0,5 keV, 12,5 nA, 500 × 500 μm<sup>2</sup>), analyse par ions Bi<sup>+</sup> (25 keV, 1,3 pA, 100 × 100 μm<sup>2</sup>). Les profils des ions OH<sup>-</sup>, <sup>18</sup>O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub><sup>-</sup> sont surlignés en (a), ceux des ions FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>-</sup> en (b) et ceux des ions Ni<sup>-</sup>, Ni<sub>2</sub><sup>-</sup>, Mo<sup>-</sup>, Mo<sub>2</sub><sup>-</sup> en (c)

Les profils des ions OH<sup>-</sup>, <sup>18</sup>O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub><sup>-</sup> sont surlignés sur la Figure 4.5 (a). Le signal de Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> permet d'observer que la région du substrat est atteinte après ≈ 260 s de pulvérisation (début du plateau d'intensité des ions Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>). Les profils des ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> et <sup>18</sup>O<sup>-</sup> permettent de définir la région du film d'oxyde formé. Au-delà de ≈ 180 s d'érosion, le signal <sup>18</sup>O<sup>-</sup> décroît rapidement après un plateau stable, ce qui indique que l'on entre dans la région d'interface entre l'oxyde et le substrat. La région du film passif correspond donc à environ

180 s d'érosion. La région entre 180 et 260 s est attribuée à l'interface entre couche d'oxyde et substrat métallique. L'épaisseur du film passif sera calculé d'après les mesures XPS (*cf.* 4.2.3).

Un signal  $\text{OH}^-$  de forte intensité est mesuré tout au long de la région du film d'oxyde et traduit la présence d'espèces d'hydroxydes dans le film passif. Le petit pic observé à  $\approx 18$  s sur le signal  $\text{OH}^-$  suggère que la partie la plus externe du film passif est plus hydroxylée et/ou hydratée que la partie sous-jacente. On note que le rapport d'intensité entre le plateau des ions  $\text{OH}^-$  et le maximum des ions  $\text{O}^{2-}$  est plus élevé pour le film passif que pour l'oxyde natif, ce qui indique une hydroxylation (et/ou hydratation) plus marquée pour le film passif, ce qui est confirmé par les données XPS présentées ci-après.

Les profils ToF-SIMS des ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 4.5 (b). Comme pour l'oxyde natif, le signal de  $\text{FeO}_2^-$  présente un pic ( $\approx 52$  s) puis diminue relativement rapidement, indiquant la présence de fer oxydé en plus forte concentration et donc préférentiellement dans la région externe du film. Le profil de  $\text{CrO}_2^-$  présente lui un plateau d'intensité plus large, avec un maximum situé plus profondément dans la région du film d'oxyde, indiquant la présence de chrome oxydé en plus forte concentration dans la partie interne du film. Le rapport d'intensité des signaux  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{FeO}_2^-$  met clairement en évidence une augmentation du rapport  $\text{Cr}^{\text{ox}}/\text{Fe}^{\text{ox}}$  par rapport au film d'oxyde natif (*cf.* 3.1.1), ce qui est compatible avec la dissolution préférentielle de l'oxyde de fer générée par la passivation en milieu acide. De plus, et à la différence du film d'oxyde natif (*cf.* 3.1.1), l'allure du profil de  $\text{MoO}_2^-$  coïncide parfaitement avec celui de  $\text{FeO}_2^-$  dans la région du film d'oxyde. Ceci indique que le Mo est incorporé préférentiellement dans la partie externe du film d'oxyde où le fer oxydé est présent en plus forte concentration. Le profil de  $\text{NiO}_2^-$  présente lui un plateau tout au long de la région du film passif, suggérant une répartition homogène à travers le film. L'intensité de  $\text{NiO}_2^-$  comme celle  $\text{MoO}_2^-$  est beaucoup plus faible que celles de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{FeO}_2^-$ , suggérant que le Ni et Mo oxydés existent seulement en faible quantité dans le film d'oxyde.

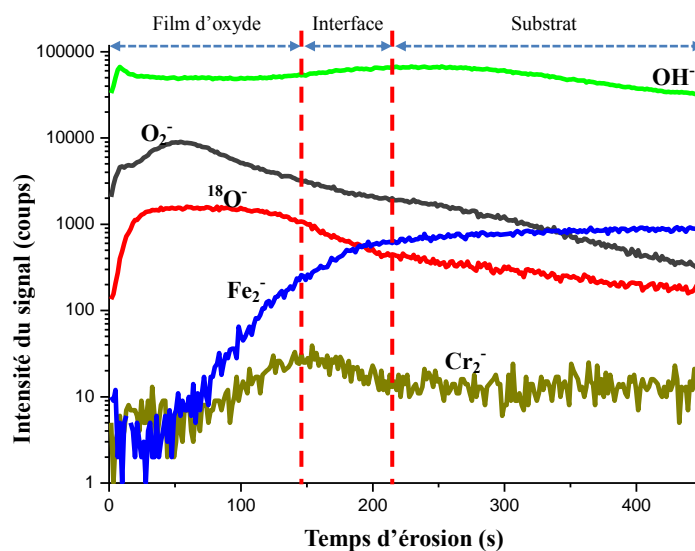
Les signaux de  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ni}_2^-$ ,  $\text{Mo}^-$  et  $\text{Mo}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 4.5 (c). Comme pour le film d'oxyde natif, le profil de  $\text{Ni}_2^-$  est très similaire à celui de  $\text{Fe}_2^-$  (*cf.* Figure 4.5 (a)). Leurs intensités augmentent de façon continue dès la région du film d'oxyde vers l'interface

oxyde/alliage. Dans ce mode d'analyse (ions négatifs), les signaux de  $\text{Mo}_2^-$  et  $\text{Mo}^-$  sont très faibles comme celui de  $\text{Cr}_2^-$  (cf. Figure 4.5 (a)). Les signaux de  $\text{Ni}^-$  et  $\text{Ni}_2^-$  présentent une bosse dans la région interfaciale, ce qui suggère un enrichissement en Ni métallique de l'interface corroboré par la mesure XPS (cf. 4.2.3). Cet enrichissement en Ni métallique est aussi observé sous le film d'oxyde natif.

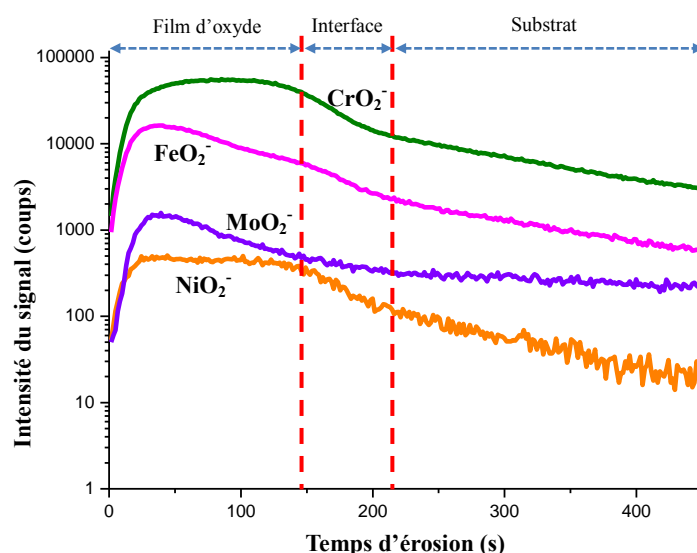
Ainsi, les profils ToF-SIMS mettent en évidence une stratification de composés présents dans le film passif et permettent de proposer un modèle duplex avec une partie externe riche en oxyde de fer et une partie interne riche en oxyde de chrome (cf. 4.2.3). L'interface entre partie externe et interne n'est sans doute pas abrupte. Oxydes de Mo et de Ni sont présents en très faible quantité. L'oxyde de Mo est préférentiellement localisé dans la partie externe de film comme l'oxyde de fer. L'alliage sous le film passif apparaît enrichi en Ni métallique.

#### 4.2.1.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_S = 500 \text{ mV/ESH}$ (-250 mV/Pt) pendant 20 heures

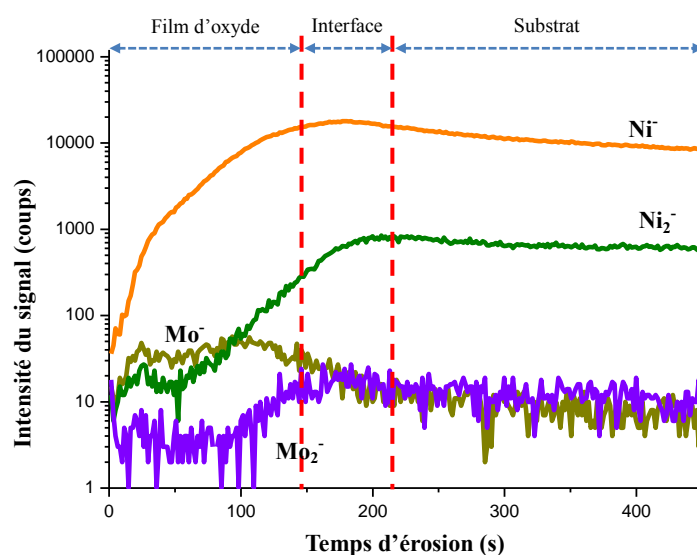
La Figure 4.6 présente les profils ToF-SIMS obtenus en ions négatifs sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 20 heures.



(a)



(b)



(c)

**Figure 4.6 :** Profil ToF-SIMS en ions négatifs de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures (érosion par ions Cs<sup>+</sup> (0,5 keV, 12,5 nA, 500 × 500 μm<sup>2</sup>), analyse par ions Bi<sup>+</sup> (25 keV, 1,3 pA, 100 × 100 μm<sup>2</sup>). Les profils des ions OH<sup>-</sup>, <sup>18</sup>O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub><sup>-</sup> sont surlignés en (a), ceux des ions FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>-</sup> en (b) et ceux des ions Ni<sup>-</sup>, Ni<sub>2</sub><sup>-</sup>, Mo<sup>-</sup>, Mo<sub>2</sub><sup>-</sup> en (c)

Nous retrouvons la plupart des caractéristiques observées sur les profils obtenus sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée pendant 2 heures (*cf.* Figure 4.5).

Les profils des ions OH<sup>-</sup>, <sup>18</sup>O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub><sup>-</sup> sont surlignés sur la Figure 4.6 (a). Le signal de Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> permet d'observer que la région du substrat est atteinte après ≈ 220 s de pulvérisation, soit un temps légèrement plus court que pour la surface passivée 2 h suggérant une épaisseur plus faible du film passif confirmée par XPS (*cf.* 4.2.3). Au-delà de ≈ 150 s



d'érosion, le signal  $^{18}\text{O}^-$  décroît rapidement après un plateau stable, ce qui indique que l'on entre dans la région d'interface entre l'oxyde et le substrat. La région du film passif correspond donc à environ 150 s d'érosion. Elle est plus étroite (film moins épais) que pour la surface passivée 2 h. La région entre 150 et 220 s est attribuée à l'interface entre couche d'oxyde et substrat métallique. L'épaisseur du film passif sera calculé d'après les mesures XPS (*cf.* 4.2.3).

Un signal  $\text{OH}^-$  de forte intensité est également mesuré tout au long de la région du film d'oxyde et confirme la présence d'espèces d'hydroxydes dans le film passif. Le pic observé à  $\approx 8$  s est plus prononcé que pour la surface passivée pendant 2h, suggérant que la déshydroxylation produite par le vieillissement est plus prononcée dans la partie interne du film passif. Le rapport d'intensité entre le plateau des ions  $\text{OH}^-$  et le maximum des ions  $\text{O}^{2-}$  est plus faible que pour la surface passivée 2 h, ce qui indique un effet de déshydroxylation également observé par XPS (*cf.* 4.2.2).

Les profils ToF-SIMS des ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 4.6 (b). Comme pour l'oxyde natif et la surface passivée pendant 2 h, le signal de  $\text{FeO}_2^-$  diminue relativement rapidement après un pic (à  $\approx 41$  s) et le profil de  $\text{CrO}_2^-$  présente un plateau d'intensité plus large, avec un maximum situé plus profondément dans la région du film d'oxyde. La présence de fer oxydé et chrome oxydé respectivement en plus forte concentration dans les parties externe et interne du film est donc confirmée. Le rapport d'intensité des signaux  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{FeO}_2^-$  confirme l'augmentation du rapport  $\text{Cr}^{\text{ox}}/\text{Fe}^{\text{ox}}$  par rapport au film d'oxyde natif. Il est légèrement plus élevé que pour la surface passivée 2 h (*cf.* 3.1.1 et 4.2.1.1). De plus, comme pour la surface passivée 2 h, l'allure du signal  $\text{MoO}_2^-$  coïncide parfaitement avec celui de  $\text{FeO}_2^-$  dans la région du film d'oxyde, confirmant l'incorporation préférentielle de Mo dans la partie externe du film passif. Comme pour le film d'oxyde natif et la surface passivée 2 h, le Ni oxydé existe seulement en quantité infime dans le film d'oxyde, avec une répartition homogène du nickel oxydé à travers le film.

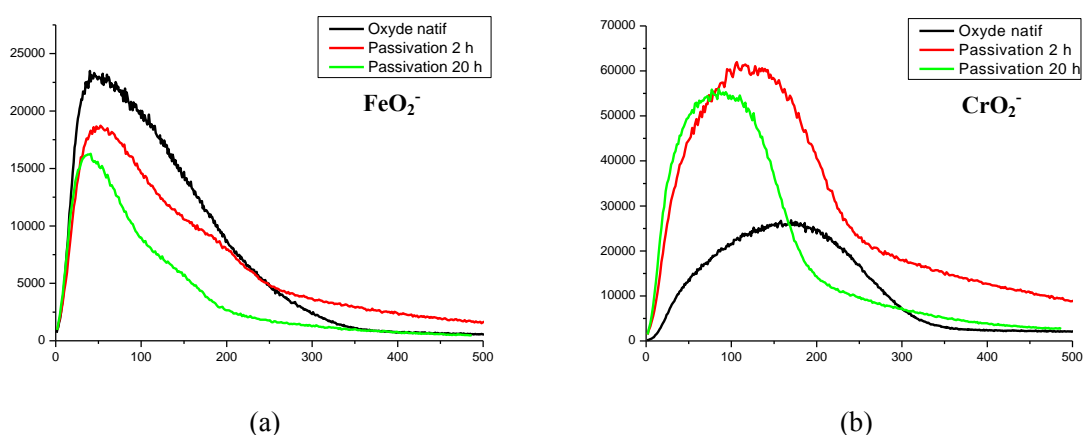
Les signaux de  $\text{Ni}^-$ ,  $\text{Ni}_2^-$ ,  $\text{Mo}^-$  et  $\text{Mo}_2^-$  sont surlignés sur la Figure 4.6 (c). Comme pour le film d'oxyde natif et la surface passivée 2 h, le profil de  $\text{Ni}_2^-$  est très similaire à celui de  $\text{Fe}_2^-$  (*cf.* Figure 4.6 (a)). Les signaux de  $\text{Mo}_2^-$  et  $\text{Mo}^-$  sont très faibles comme celui de  $\text{Cr}_2^-$  (*cf.* Figure 4.6 (a)). Les signaux de  $\text{Ni}^-$  et  $\text{Ni}_2^-$  présentent une bosse dans la région interfaciale,

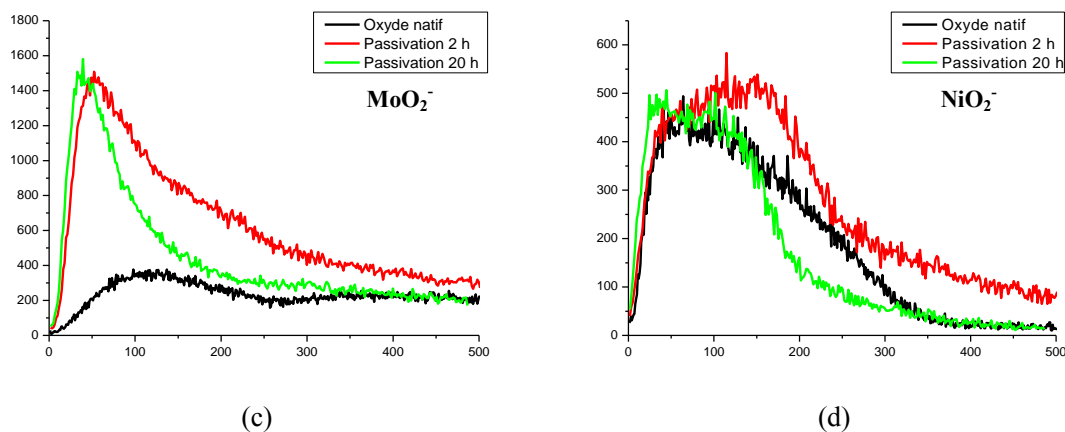
mais les bosses observées sont plus prononcées par rapport à la surface passivée 2 h (cf. Figure 4.5 (c)) suggérant un enrichissement en Ni sous l'oxyde plus marqué après 20 h de passivation.

Ainsi, les profils ToF-SIMS obtenus après 20 h de passivation confirment une stratification de composés présents dans le film passif et une structure duplex avec une partie externe riche en oxyde de fer et une partie interne riche en oxyde de chrome. Oxydes de Mo et de Ni sont présents en très faible quantité, le molybdène étant préférentiellement localisé en partie externe à la différence du film natif. L'alliage sous le film passif apparaît enrichi en Ni métallique. L'effet de temps de passivation semble être de promouvoir la déshydroxylation du film et son amincissement (180 et 150 s pour les films passifs formés pendant 2 et 20 heures, respectivement). L'effet sur la composition en cations métalliques est présenté ci-après (cf. 4.2.1.3).

#### 4.2.1.3. Bilan comparatif des mesures ToF-SIMS

La Figure 4.7 compare les profils ToF-SIMS en ions négatifs du film d'oxyde natif et des films passifs formés sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à +500 mV/ESH en milieu acide pendant 2 et 20 heures. Les profils des ions  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_2^-$  ont été sélectionnés. Ici, les intensités sont reportées en échelle linéaire pour mieux comparer l'intensité et la répartition des ions.





**Figure 4.7 :** Comparaison des profils ToF-SIMS en ions négatifs du film d'oxyde natif et des film passifs formés à +500 mV/ESH en milieu acide pendant 2 et 20 h sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (érosion par ions  $\text{Cs}^+$  (0,5 keV, 12,5 nA,  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ), analyse par ions  $\text{Bi}^+$  (25 keV, 1,3 pA,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )). Profils des ions  $\text{FeO}_2^-$  (a),  $\text{CrO}_2^-$  (b),  $\text{MoO}_2^-$  (c), et  $\text{NiO}_2^-$  (d).

Les signaux de  $\text{FeO}_2^-$  présentent tous un maximum situé dans la région externe du film d'oxyde (cf. Figure 4.7 (a)). Le fer oxydé est donc préférentiellement localisé dans la région externe du film quelles que soient les conditions de formation de l'oxyde. L'intensité du signal  $\text{FeO}_2^-$  diminue après passivation et vieillissement en milieu acide, ce qui est lié à la dissolution préférentielle de l'oxyde de fer générée par la passivation en milieu acide.

Les signaux de  $\text{CrO}_2^-$  (cf. Figure 4.7 (b)) présentent un maximum situé plus profondément dans le film d'oxyde (comparativement à ceux de  $\text{FeO}_2^-$ ). Le chrome oxydé est donc préférentiellement concentré dans la partie interne du film. L'intensité des signaux de  $\text{CrO}_2^-$  augmente significativement après passivation, confirmant l'enrichissement en chrome plus marqué des films passifs.

Dans le film d'oxyde natif, le signal de  $\text{MoO}_2^-$  coïncide mieux avec celui de  $\text{CrO}_2^-$ , alors qu'après passivation il coïncide parfaitement avec celui de  $\text{FeO}_2^-$  (cf. Figure 4.7 (c)) et augmente significativement en intensité. Ceci montre que Mo est incorporé dans la partie interne du film d'oxyde avant passivation et dans la partie externe et en plus grande quantité après passivation, là où le fer oxydé est plus concentré. Le vieillissement à l'état passif promeut donc la localisation du molybdène vers l'extrême surface du film. La répartition de Mo oxydé dans la partie externe des films passifs a été précédemment observée par plusieurs auteurs [Olefjord, 1982 ; Lu, 1985 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008]. Lu et Clayton, sur la base de mesures XPS résolues en angle de films passifs formés sur Fe-19Cr-9Ni-2.5Mo dans 0,1 M HCl donnant des spectres bien définis de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$ ,

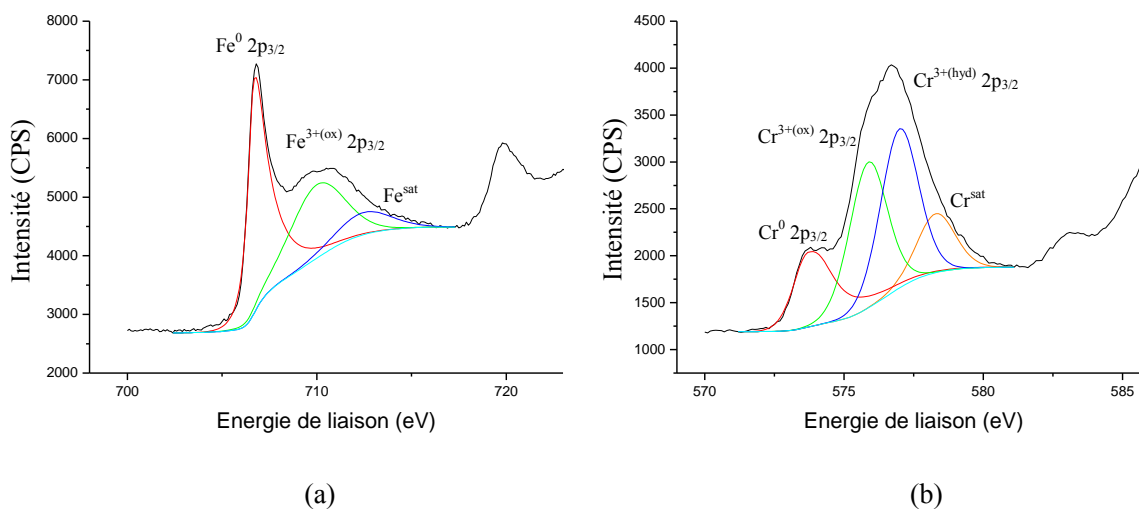
ont suggéré que  $\text{FeMoO}_4$  est formé dans la couche externe du film passif [Lu, 1985]. Cependant notre étude XPS n'indique pas la présence de quantité significative de  $\text{Fe}^{2+}$  (cf. 4.2.2).

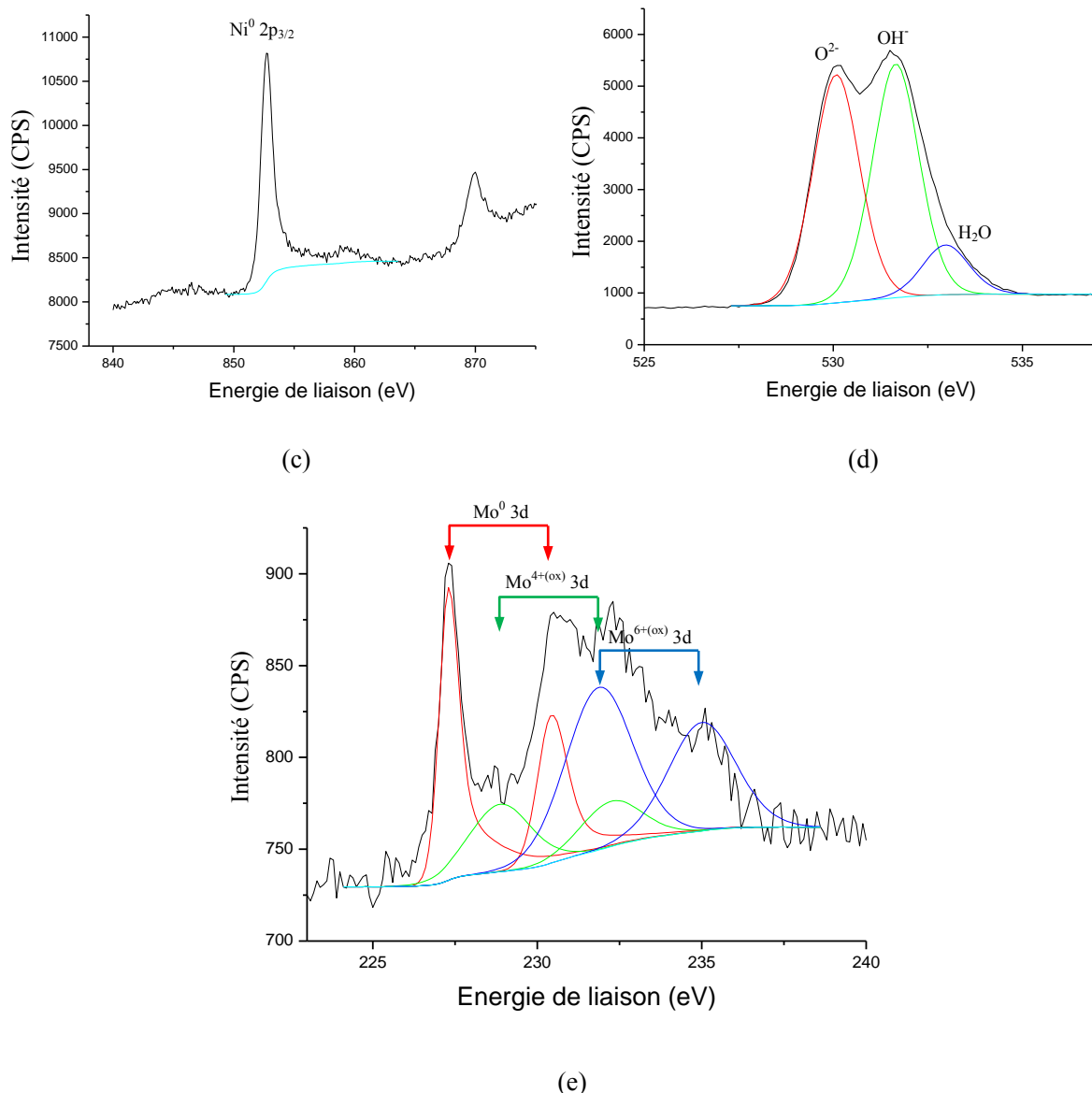
Les profils  $\text{NiO}_2^-$  (cf. Figure 4.7 (d)) présentent un plateau tout au long de la région des films d'oxyde, montrant une répartition homogène. Passivation et vieillissement ne semble pas générer de modification notable de concentration et répartition. Comme pour  $\text{MoO}_2^-$ , l'intensité de  $\text{NiO}_2^-$  est beaucoup plus faible que celles de  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{FeO}_2^-$ . Le Ni oxydé est donc présent en quantité infime, et non détectable par XPS (cf. 4.2.2), dans les films d'oxyde.

## 4.2.2. Mesures XPS

### 4.2.2.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500 \text{ mV/ESH} (-250 \text{ mV/Pt})$ pendant 2 heures

La Figure 4.8 présente les spectres XPS haute résolution des niveaux de cœur Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Mo 3d et O 1s obtenus sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 2 heures.





**Figure 4.8 :** Spectres XPS de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 2 heures : **(a)** Fe 2p ; **(b)** Cr 2p ; **(c)** Ni 2p ; **(d)** O 1s ; **(e)** Mo 3d. La décomposition spectrale obtenue par minimisation de l'écart entre courbe expérimentale et enveloppe calculée est présentée pour chaque spectre.

Comme dans le cas du film d'oxyde natif, le nickel n'est pas détecté par XPS dans le film passif (*cf.* Figure 4.8 (c)). En effet, le pic mesuré à 852,7 eV est attribué au nickel métallique (Ni<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub>) de l'alliage sous-jacent [De Vito, 1992 ; Marcus, 1992]. Ceci est complémentaire de notre mesure ToF-SIMS qui indique la présence de Ni oxydé en quantité de traces dans le film d'oxyde du fait de la haute sensibilité du ToF-SIMS.

Les spectres Fe 2p, Cr 2p, Mo 3d permettent de mettre en évidence plusieurs états d'oxydation pour chacun des éléments métalliques présents en surface de l'alliage. Pour le fer (*cf.* Figure 4.8 (a)), le pic observé à 706,7 eV correspond au fer métallique (Fe<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub>) présent

sous le film d'oxyde et le pic observé à 710,0 eV correspond au fer oxydé ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})} 2p_{3/2}$ ) présent dans la couche d'oxyde [Clayton, 1986 ; Marcus, 1988 ; Clayton, 1989 ; De Vito, 1992]. Un 3<sup>ème</sup> pic à 712,5 eV correspond au satellite du fer oxydé. Pour le chrome (*cf.* Figure 4.8 (b)), le pic observé à 573,7 eV correspond au chrome métallique ( $\text{Cr}^0 2p_{3/2}$ ) du substrat [Olefjord, 1985 ; Marcus, 1988]. Le pic observé à 575,9 eV correspond au chrome oxydé ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})} 2p_{3/2}$ ) [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; Clayton, 1989], et le pic observé à 577,0 eV correspond au chrome hydroxylé ( $\text{Cr}^{3+(\text{hyd})} 2p_{3/2}$ ) présent dans le film passif [Clayton, 1986 ; Clayton, 1989 ; De Vito, 1992]. Un 4<sup>ème</sup> pic à 578,3 eV correspond au pic satellite du chrome hydroxylé. Le signal du molybdène (*cf.* Figure 4.8 (e)) présente 3 doublets spin/orbite caractéristiques du molybdène à l'état métallique ( $\text{Mo}^0$ ) et à l'état oxydé ( $\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$  et  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})}$ ). Les pics observés à 227,3 eV et à 230,4 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^0 3d_{5/2}$  et à  $\text{Mo}^0 3d_{3/2}$ . Les pics observés à 228,9 eV et à 232,2 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})} 3d_{5/2}$  et à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})} 3d_{3/2}$ . Les pics observés à 231,8 eV (en bleu, plus intense que le pic en vert correspondant à  $\text{Mo}^{4+(\text{ox})} 3d_{3/2}$ ) et à 235,0 eV correspondent respectivement à  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})} 3d_{5/2}$  et à  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})} 3d_{3/2}$  [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; Marcus, 1988 ; Clayton, 1989 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992]. L'intensité relative des pics montre que le Mo présent dans le film passif est très majoritairement sous la forme  $\text{Mo}^{6+(\text{ox})}$  ( $I[\text{Mo}^{6+(\text{ox})}]/I[\text{Mo}^{4+(\text{ox})}] \approx 2,62$ ), ce qui est différent du cas de film d'oxyde natif pour lequel l'état d'oxydation +4 est prédominant.

Enfin le signal O 1s (*cf.* Figure 4.8 (d)) montre la présence d'espèces oxyde  $\text{O}^{2-}$  (pic à 530,1 eV) et hydroxyde  $\text{OH}^-$  (531,7 eV) [Olefjord, 1985 ; Clayton, 1986 ; De Vito, 1992]. Un troisième pic (533,0 eV) doit être ajouté pour reproduire parfaitement le spectre expérimental [Clayton, 1986 ; De Vito, 1992]. Il est attribué à l'oxygène présent sous la forme  $\text{H}_2\text{O}$ . Selon le rapport d'intensité  $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 1,03$ , la fraction de ligand  $\text{OH}^-$  dans le film passif est beaucoup plus élevé que dans le film d'oxyde natif ( $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 0,36$ ), en accord avec les données ToF-SIMS. Ceci indique le film passif formé en milieu acide est beaucoup plus hydroxylé que le film d'oxyde natif formé à l'air.

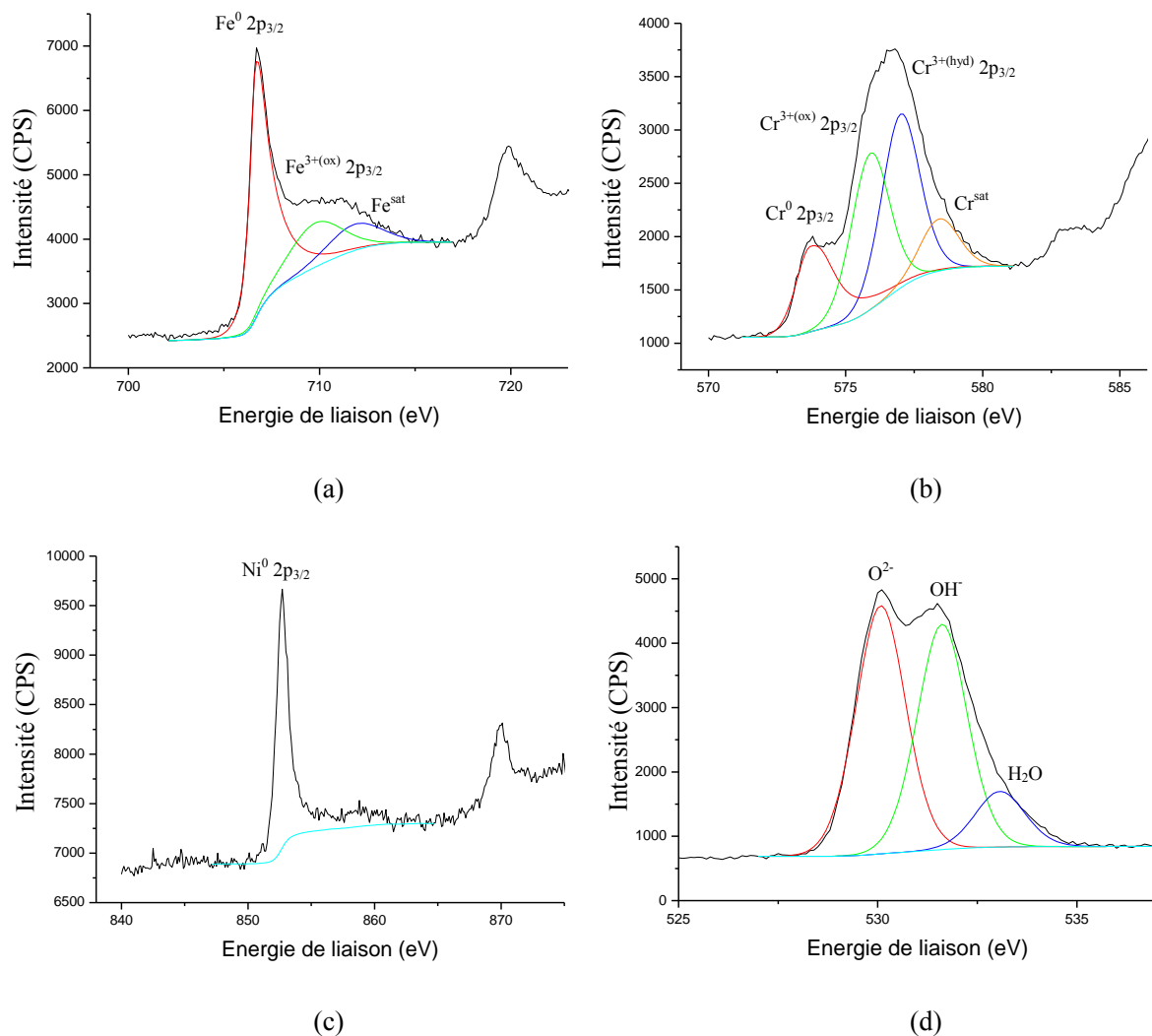
Il est à noter que nous n'avons pas dissocié les contributions des espèces hydroxydes et oxydes pour la résolution des spectres  $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ ,  $\text{Mo}^{4+} 3d$  et  $\text{Mo}^{6+} 3d$ . Dans le cas du Mo, le rapport signal/bruit élevé rend difficile cette dissociation. Selon les résultats ToF-SIMS (*cf.* 4.2.1.1), il est raisonnable de considérer que ces pics observé incluent des cations métalliques

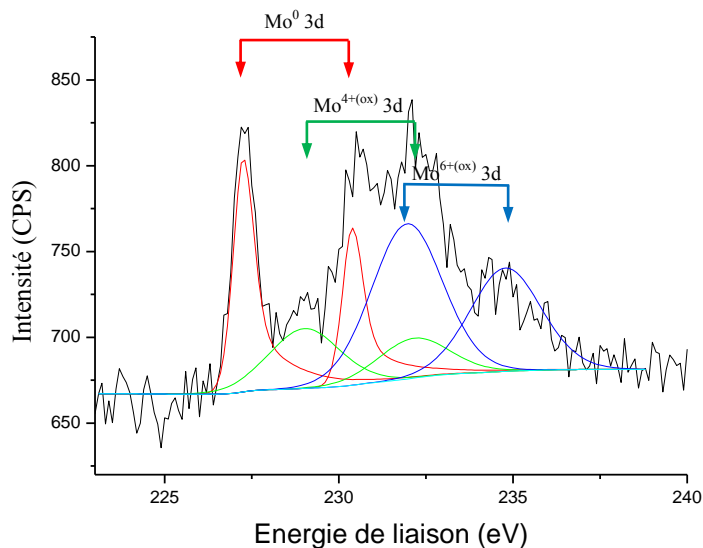
liés à des ligands hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et oxydes ( $\text{O}^{2-}$ ).

Pour le spectre Fe 2p, notre décomposition reproduit parfaitement le spectre expérimental sans prendre en considération la contribution de  $\text{Fe}^{2+(\text{ox})} 2p_{3/2}$ . Ainsi notre mesure XPS n'indique pas la présence de quantité significative de  $\text{Fe}^{2+}$ . Cependant nous ne pouvons pas exclure sa présence en faible quantité dans le film d'oxyde.

#### 4.2.2.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500 \text{ mV/ESH} (-250 \text{ mV/Pt})$ pendant 20 heures

La Figure 4.9 présente les spectres XPS haute résolution des niveaux de cœur Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Mo 3d et O 1s obtenus sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 20 heures.





(e)

**Figure 4.9 :** Spectres XPS de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures : **(a)** Fe 2p ; **(b)** Cr 2p ; **(c)** Ni 2p ; **(d)** O 1s ; **(e)** Mo 3d. La décomposition spectrale obtenue par minimisation de l'écart entre courbe expérimentale et enveloppe calculée est présentée pour chaque spectre.

Nous retrouvons la plupart des caractéristiques observées sur les spectres obtenus sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée pendant 2 heures (*cf.* Figure 4.8). Le nickel oxydé n'est toujours pas détecté par XPS dans le film passif formé pendant 20 heures (*cf.* Figure 4.9 (c)). En effet, le pic mesuré à 852,7 eV est attribué au nickel métallique (Ni<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub>) de l'alliage sous-jacent [De Vito, 1992 ; Marcus, 1992].

Les spectres Fe 2p, Cr 2p, Mo 3d permettent de mettre en évidence les mêmes états d'oxydation pour chacun des éléments métalliques présents en surface de l'alliage. Pour le fer (*cf.* Figure 4.9 (a)), Fe<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub> à 706,7 eV, Fe<sup>3+(ox)</sup> 2p<sub>3/2</sub> à 709,8 eV et Fe<sup>sat(ox)</sup> à 711,8 eV. Pour le chrome (*cf.* Figure 4.9 (b)), Cr<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub> à 573,7 eV, Cr<sup>3+(ox)</sup> 2p<sub>3/2</sub> à 575,9 eV, Cr<sup>3+(hyd)</sup> 2p<sub>3/2</sub> à 577,0 eV et Cr<sup>sat(hyd)</sup> à 578,4 eV. Pour le molybdène (*cf.* Figure 4.9 (e)), Mo<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> à 227,3 eV et Mo<sup>0</sup> 3d<sub>3/2</sub> à 230,4 eV, Mo<sup>4+(ox)</sup> 3d<sub>5/2</sub> à 229,0 eV et Mo<sup>4+(ox)</sup> 3d<sub>3/2</sub> à 232,2 eV, Mo<sup>6+(ox)</sup> 3d<sub>5/2</sub> à 232,0 eV et Mo<sup>6+(ox)</sup> 3d<sub>3/2</sub> à 234,8 eV. L'intensité relative des pics montre que le Mo présent dans le film passif est très majoritairement sous la forme Mo<sup>6+(ox)</sup> ( $[I_{Mo^{6+(ox)}}]/[I_{Mo^{4+(ox)}}] \approx 2,60$ ), ce qui est identique au film passif formé pendant 2 heures.

Le signal O 1s (*cf.* Figure 4.9 (d)) montre également la présence des mêmes espèces oxyde O<sup>2-</sup> (530,1 eV), hydroxyde OH<sup>-</sup> (531,6 eV) et H<sub>2</sub>O (533,1 eV). Selon le rapport



d'intensité  $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 0,91$ , la fraction de ligand  $\text{OH}^-$  dans le film passif formé pendant 20 heures est inférieure à celle dans le film passif formé pendant 2 heures ( $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 1,03$ ). Ceci traduit le processus de déshydroxylation générée par le vieillissement à l'état passif, en accord avec nos observations ToF-SIMS.

#### 4.2.2.3. Bilan comparatif des mesures XPS

Le Tableau 4.2 compile les rapports d'intensités XPS pour le film d'oxyde natif et les film passifs (passivation à +500 mV/ESH pendant 2 et 20 heures) formés sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100).

	Fe 2p et Cr 2p	Mo 3d	Mo 3d	O 1s
	$\frac{I[\text{Cr}^{3+(\text{ox})}]}{I[\text{Fe}^{3+(\text{ox})}]}$	$\frac{I[\text{Mo}^{(\text{ox})}]}{I[\text{Mo}^0]}$	$\frac{I[\text{Mo}^{6+(\text{ox})}]}{I[\text{Mo}^{4+(\text{ox})}]}$	$\frac{I[\text{OH}^-]}{I[\text{O}^{2-}]}$
Film natif	0,55	0,65	0,44	0,36
Film passif (2 heures)	1,13	1,95	2,62	1,03
Film passif (20 heures)	1,63	2,32	2,60	0,91

**Tableau 4.2 :** Compilation des rapports d'intensité XPS pour le film d'oxyde natif et les film passifs (passivation à +500 mV/ESH en milieu acide pendant 2 et 20 heures) formés sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

L'évolution du rapport d'intensité  $I[\text{Cr}^{3+(\text{ox})}]/I[\text{Fe}^{3+(\text{ox})}]$  met en évidence l'enrichissement en oxyde de chrome dans le film après passivation et vieillissement à l'état passif, du fait de la dissolution continue de l'oxyde de fer en milieu acide. Ceci confirme la tendance mesurée par ToF-SIMS.

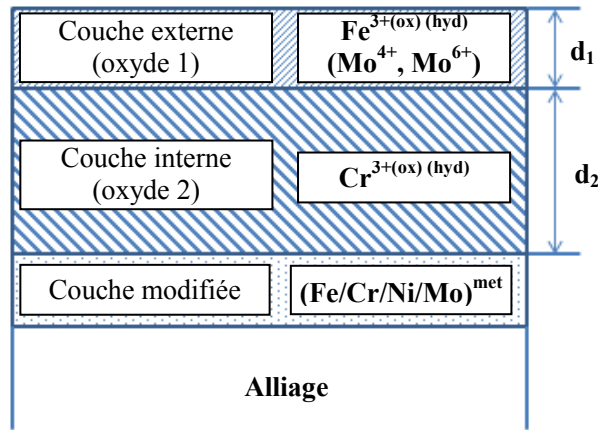
L'évolution du rapport d'intensité  $I[\text{Mo}^{(\text{ox})}]/I[\text{Mo}^0]$  montre un enrichissement marqué du film d'oxyde en molybdène après passivation. Cet effet perdure pendant le vieillissement de 2 heures à 20 heures, mais de façon beaucoup moins marquée. L'évolution du rapport d'intensité  $I[\text{Mo}^{6+(\text{ox})}]/I[\text{Mo}^{4+(\text{ox})}]$  indique que le Mo présent dans le film d'oxyde natif est très majoritairement à l'état d'oxydation +4. Cependant, après passivation, le molybdène à l'état d'oxydation +6 devient largement prédominant. Le rapport d'intensité  $I[\text{Mo}^{6+(\text{ox})}]/I[\text{Mo}^{4+(\text{ox})}]$  reste constant pendant le vieillissement. Ces résultats montrent que la passivation en milieu acide a un effet marqué sur la teneur en Mo dans le film et les fractions des cations  $\text{Mo}^{6+}$  et

$\text{Mo}^{4+(\text{ox})}$ . Le processus de vieillissement engendre un effet plus faible. Rappelons que selon nos mesures ToF-SIMS (*cf.* Figure 4.7), le vieillissement à l'état passif modifie la répartition du Mo oxydé qui devient plus localisé dans la partie externe du film passif.

L'évolution du rapport d'intensité  $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}]$  montre que la fraction de ligand  $\text{OH}^-$  dans le film passif est beaucoup plus élevée que dans le film d'oxyde natif. Ceci indique que le film passif formé en milieu acide est beaucoup plus hydroxylé que le film d'oxyde natif formé à l'air. De plus, la fraction de ligand  $\text{OH}^-$  dans le film passif formé pendant 20 heures ( $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 0,91$ ) est inférieure à celle dans le film passif formé pendant 2 heures ( $I[\text{OH}^-]/I[\text{O}^{2-}] \approx 1,03$ ). Ceci traduit le processus de déshydroxylation générée par le vieillissement à l'état passif. Ceci confirme également la tendance mesurée par ToF-SIMS.

#### 4.2.3. Modèle du film passif

A partir des données ToF-SIMS et XPS présentées ci-dessus, nous présentons sur la Figure 4.10 un modèle de composition chimique du film passif formé sur la surface de l'alliage. Le film passif est considéré comme ayant une structure duplex avec une couche externe constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Fe}^{3+(\text{hyd})}$  non dissocié par notre reconstitution des spectres XPS) et une couche interne constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de chrome ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Cr}^{3+(\text{hyd})}$ ). Le profil ToF-SIMS indique que l'oxyde de molybdène est localisé comme l'oxyde de fer, c'est-à-dire essentiellement dans la partie externe. Dans notre modèle, le molybdène, à l'état d'oxydation +4 et +6, est considéré comme réparti de façon homogène dans la partie externe du film (couche externe). Comme pour le film d'oxyde natif, les données ToF-SIMS suggèrent que l'interface entre ces deux couches est diffuse et non abrupte, avec des gradients de concentration en fer oxydé (hydroxydé) et en chrome oxydé (hydroxydé) qui, respectivement diminuent et augmentent à l'approche de l'interface avec l'alliage. De plus, l'extrême surface du film d'oxyde semble plus hydratée que l'intérieur du film. Comme pour le film d'oxyde natif, la composition de la couche métallique sous-jacente de l'oxyde (couche modifiée) est également prise en compte dans notre modèle.



**Figure 4.10 :** Modèle de composition chimique du film passif pour la quantification des données XPS

A partir de ce modèle, 9 équations avec 9 inconnues ( $k$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $D_{Fe}^{ox1}$ ,  $D_{Mo}^{ox1}$ ,  $D_{Fe}^{all}$ ,  $D_{Cr}^{all}$ ,  $D_{Ni}^{all}$ ,  $D_{Mo}^{all}$ ) sont écrites pour calculer la composition du film passif, de la couche métallique sous-jacente et l'épaisseur de chaque couche considérée. Ce système d'équations est le suivant pour un angle d'émergence  $\theta$  des photoélectrons de  $90^\circ$  :

$$I_{Fe}^{ox} = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{Fe_2O_3} \cdot D_{Fe}^{ox1} \cdot T_{Fe} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe_2O_3}})) \quad (\text{Equation 4.1})$$

$$I_{Cr}^{ox} = k \cdot \sigma_{Cr} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot D_{Cr}^{ox1} \cdot T_{Cr} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr_2O_3}})) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \quad (\text{Equation 4.2})$$

$$I_{Mo}^{ox} = k \cdot \sigma_{Mo} \cdot \lambda_{Mo}^{Fe_2O_3} \cdot D_{Mo}^{ox1} \cdot T_{Mo} \cdot (1 - \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe_2O_3}})) \quad (\text{Equation 4.3})$$

$$I_{Fe}^m = k \cdot \sigma_{Fe} \cdot \lambda_{Fe}^{all} \cdot D_{Fe}^{all} \cdot T_{Fe} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 4.4})$$

$$I_{Cr}^m = k \cdot \sigma_{Cr} \cdot \lambda_{Cr}^{all} \cdot D_{Cr}^{all} \cdot T_{Cr} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \quad (\text{Equation 4.5})$$

$$I_{Ni}^m = k \cdot \sigma_{Ni} \cdot \lambda_{Ni}^{all} \cdot D_{Ni}^{all} \cdot T_{Ni} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 4.6})$$

$$I_{Mo}^m = k \cdot \sigma_{Mo} \cdot \lambda_{Mo}^{all} \cdot D_{Mo}^{all} \cdot T_{Mo} \cdot \exp(-\frac{d_2}{\lambda_{Cr_2O_3}}) \cdot \exp(-\frac{d_1}{\lambda_{Fe_2O_3}}) \quad (\text{Equation 4.7})$$

$$D_{Fe}^{ox1} + D_{Mo}^{ox1} = D^{ox1} = \frac{\rho^{ox1}}{A^{ox1}} \quad (\text{Equation 4.8})$$

$$D_{Fe}^{all} + D_{Cr}^{all} + D_{Ni}^{all} + D_{Mo}^{all} = D^{all} = \frac{\rho^{all}}{A^{all}} \quad (\text{Equation 4.9})$$

Ici,  $D_N^{ox1}$  est la densité de l'élément N dans la couche externe (nommée oxyde 1) du film ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). La densité de l'élément N dans la matrice M est donnée par  $D_N^M = \frac{\rho^M}{A^M} \cdot \%at_N^M$  où  $\rho^M$  est la masse volumique de la matrice M ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $A^M$  la masse molaire de la matrice M ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $\%at_N^M$  le pourcentage atomique de l'élément N dans la matrice M. Les autres symboles sont identiques à ceux utilisés pour le film d'oxyde natif (cf. 3.1.3). Il est

nécessaire d'effectuer des approximations de certaines valeurs auxquelles nous ne pouvons pas accéder. Nous faisons ainsi l'hypothèse que la valeur de  $\lambda$  d'un électron dans un mélange d'oxydes est la même que celle calculée pour cet électron dans l'oxyde majoritaire des couches étudiées. Dans notre cas, c'est le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui sont considérés dans les couches externe (oxyde 1) et interne (oxyde 2), et nous prendrons donc  $\lambda_N^{\text{ox1}} = \lambda_N^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  et  $\lambda_N^{\text{ox2}} = \lambda_N^{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ .

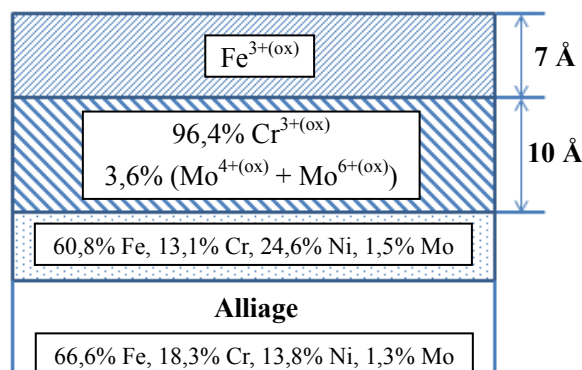
Nous avons rappelé (*cf.* 1.2.3.3) que certains auteurs ont étudié par XPS résolu en angle les films passifs formés sur les aciers inoxydables Fe-Cr-Ni-Mo dans des solutions acides et neutres, et ont proposé que les films se composent d'une couche interne d'oxyde de Fe et de Cr et une couche externe d'hydroxyde de chrome ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et/ou  $\text{CrOOH}$ ) [Olefjord, 1982 ; Lu, 1985 ; Lu, 1989 ; Olefjord, 1990 ; De Vito, 1992]. Toutefois, selon nos mesures ToF-SIMS, nous ne pouvons pas conclure qu'il y a une couche d'hydroxyde qui recouvre une couche d'oxyde. En effet, un signal  $\text{OH}^-$  de forte intensité est mesuré tout au long de la région du film d'oxyde, et traduit la présence d'espèces hydroxydes à l'intérieur du film passif. Un petit pic est bien observé en extrême surface, suggérant que la partie la plus externe du film passif est plus hydratée que le cœur du film. Toutefois, il n'y a pas de pic correspondant dans le signal  $\text{CrO}^-$  mesuré en ToF-SIMS (donnée non présentée ici). Pour le calcul de composition et d'épaisseur des films passifs, nous prenons la somme des contributions au signal  $\text{Cr}^{3+}$  ( $I_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = I[\text{Cr}^{3+(\text{ox})}] + I[\text{Cr}^{3+(\text{hyd})}]$ ).

Les valeurs des paramètres utilisées pour le calcul ( $\lambda$ ,  $\sigma$ ,  $T$ ,  $D$ ) sont identiques à celles utilisées pour le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 3.1 et 3.2). De plus, la valeur de  $D_{\text{Cr}}^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,069 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  est utilisée ici pour le film passif.

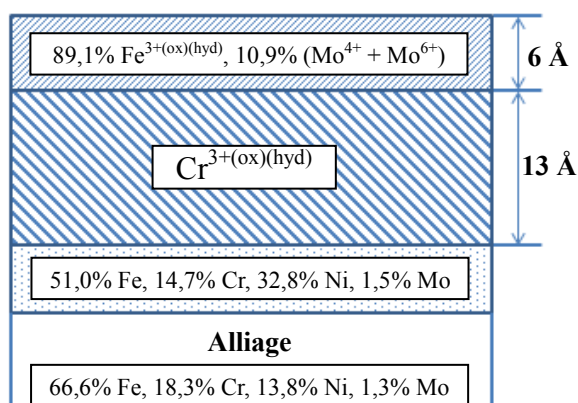
Comme discuté pour le film d'oxyde natif, nous avons choisi ici de développer une approche itérative. Elle consiste à trouver les valeurs d'épaisseurs ( $d_1$  et  $d_2$ ) qui satisfont au mieux le système étudié. Tous les calculs se font par le biais de rapports d'intensités et non par le biais d'intensités absolues, afin de limiter les erreurs dues aux variations d'intensité d'une analyse à l'autre.

La Figure 4.11 présente le résultat de calculs pour les films passifs et inclut celui pour le film natif. Le Tableau 4.3 compile la composition chimique et l'épaisseur globales du film

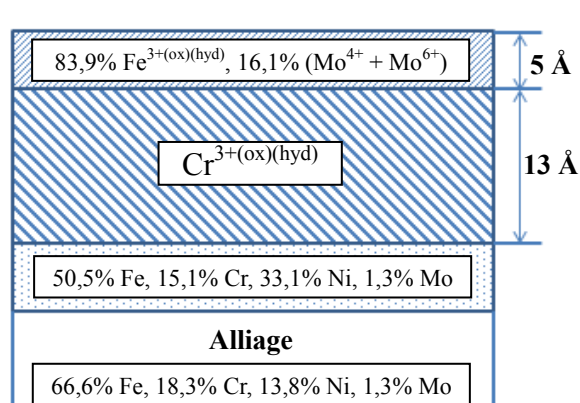
d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100).



(a) oxyde natif



(b) 2 heures



(c) 20 heures

**Figure 4.11** : Composition et épaisseur des films obtenues par quantification des données XPS au moyen d'un modèle de stratification duplex pour **(a)** film d'oxyde natif ; **(b)** film passif formé pendant 2 heures ; **(c)** film passif formé pendant 20 heures.

Film	Composition du film	Phase métallique sous le film	Epaisseur du film (nm)
Oxyde natif	41,2% Fe <sup>3+</sup> -56,7% Cr <sup>3+</sup> -1,5% Mo <sup>4+</sup> -0,6% Mo <sup>6+</sup>	60,8Fe-13,1Cr-24,6Ni-1,5Mo	1,7
Film passif (2 heures)	29,2% Fe <sup>3+</sup> -67,2% Cr <sup>3+</sup> -1,0% Mo <sup>4+</sup> -2,6% Mo <sup>6+</sup>	51,0Fe-14,7Cr-32,8Ni-1,5Mo	1,9
Film passif (20 heures)	23,3% Fe <sup>3+</sup> -72,2% Cr <sup>3+</sup> -1,3% Mo <sup>4+</sup> -3,2% Mo <sup>6+</sup>	50,5Fe-15,1Cr-33,1Ni-1,3Mo	1,8

**Tableau 4.3** : Comparaison de la composition chimique et de l'épaisseur du film d'oxyde natif et des films passifs sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

A partir de ces résultats, nous pouvons formuler ainsi les caractéristiques les plus importantes des films passifs formés en surface de l'alliage :

i) Un film duplex (structure bicouche) constitué d'oxyde et d'hydroxyde de fer dans la partie externe et d'oxyde et d'hydroxyde de chrome dans la partie interne. Selon les spectres O 1s, les fractions de ligand  $O^{2-}$  et  $OH^-$  sont très proches. Le Mo, à l'état d'oxydation +4 ( $\approx 27,7\%$ ) et +6 ( $\approx 72,3\%$ ), est concentré et enrichi ( $\approx 10,9\%$  et  $\approx 16,1\%$  après 2 et 20 h de passivation) dans la partie externe des films passifs. Concernant l'état de valence de Mo, nos résultats sont en accord avec des études antérieures [Olefjord, 1980 ; Olefjord, 1985 ; De Vito, 1992] qui indiquent que le Mo existe principalement à l'état hexavalent ( $Mo^{6+}$ ) dans les films passifs. Selon Olefjord *et al.*, l'état chimique de Mo dans les films passifs formés sur un alliage Fe-18Cr-14,3Ni-2,5Mo dans 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl dépend du potentiel de passivation. A potentiels peu élevés dans la région passive, l'état tétravalent du Mo ( $Mo^{4+}$ ) est prédominant. A des potentiels plus élevés, Mo existe principalement dans son état hexavalent ( $Mo^{6+}$ ) [Olefjord, 1985].

ii) Le Cr est très enrichi dans le film passif et représente respectivement  $\approx 67,2\%$  et  $72,2\%$  de l'ensemble des cations métalliques pour les films passifs formés pendant 2 et 20 heures (*cf.* Tableau 4.3). L'oxyde de nickel, détecté par ToF-SIMS, n'est présent qu'à l'état de traces ( $< 1\%$ ). Les auteurs s'accordent pour conclure que la teneur en oxyde de nickel ( $Ni^{2+}$ ) est très faible [Lumsden, 1972 ; Olefjord, 1982 ; Olefjord, 1985 ; Olefjord, 1990] ou non détectée [Olefjord, 1980 ; De Vito, 1992] dans les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr-Ni-Mo.

iii) L'alliage sous le film passif est légèrement appauvri en Cr et très enrichi en Ni métalliques. Les auteurs s'accordent également sur un enrichissement en Ni dans les premières couches métalliques au dessous du film passif sur ces alliages [Olefjord, 1980 ; De Vito, 1992]. Nos résultats XPS montrent que cet enrichissement en Ni métallique est plus prononcé pour le film passif que pour le film d'oxyde natif, ce qui était également suggéré par nos mesures ToF-SIMS (*cf.* 4.2.1). Le vieillissement à l'état passif a peu d'effet sur cet enrichissement.

iv) Pour le film passif formé pendant 2 heures, l'épaisseur globale du film est d'environ 1,9 nm, avec une couche interne ( $\approx 1,3$  nm) plus épaisse que la couche externe ( $\approx 0,6$  nm). Pour le film passif formé pendant 20 heures, l'épaisseur globale du film est d'environ de 1,8 nm, avec une couche interne ( $\approx 1,3$  nm) plus épaisse que la couche externe ( $\approx 0,5$  nm). Le

processus du vieillissement a donc peu d'effet sur l'épaisseur de la couche interne mais diminuerait celle de la couche externe. Selon nos mesures ToF-SIMS, les régions d'oxyde pour les films passifs formés pendant 2 heures et 20 heures correspondent  $\approx 180$  et  $150$  s d'érosion (*cf.* 4.2.1). En conséquence, les résultats ToF-SIMS et XPS apparaissent cohérents sur l'épaisseur globale du film passif. De plus, il apparaît que l'épaisseur totale des films augmente légèrement après passivation avec un épaissement de la couche interne qui devient enrichie en Cr et un amincissement de la couche externe qui devient enrichie en Fe.

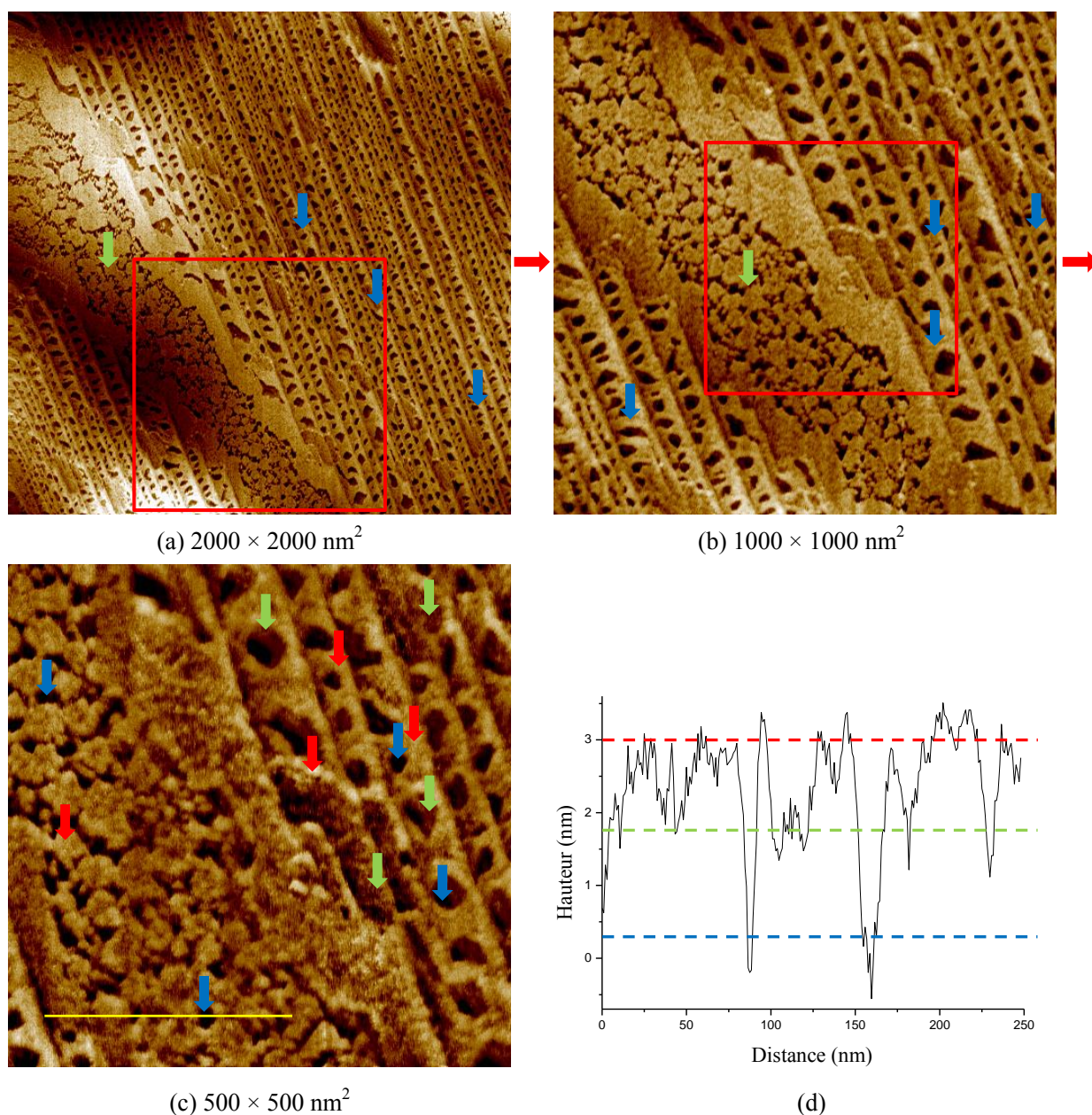
Il est à noter que, bien que la concentration de  $\text{Mo}^{\text{ox}}$  soit élevée ( $\approx 10,9\%$  et  $16,1\%$ ) dans la couche externe du film passif, elle n'est que de  $\approx 3,6\%$  (film passif formé pendant 2 heures) et  $\approx 4,5\%$  at (film passif formé pendant 20 heures) si rapportée à la globalité du film passif. Dans la couche métallique sous-jacente, les concentrations en Mo sont proches ( $\approx 1,5\%$  at pour le film passif formé pendant 2 heures et  $\approx 1,3\%$  at pour le film passif formé pendant 20 heures) de la concentration de molybdène dans l'alliage ( $1,3\%$  at). Nous pouvons donc conclure que la passivation provoque un enrichissement en Mo dans les films passifs, sans toutefois provoquer d'appauvrissement dans la couche métallique sous-jacente. Le vieillissement à l'état passif contribue à enrichir le film en Mo.

### **4.3. Caractéristiques morphologiques**

#### **4.3.1. Mesures STM**

##### **4.3.1.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures**





**Figure 4.12 :** Images STM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 2 heures : **(a)**  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 8 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,70 \text{ V}$  ; **(b)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 7 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,80 \text{ V}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,80 \text{ V}$  ; **(d)** profil de hauteur extrait de l'image (c) montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que les corrugations sur ces trois niveaux dues à la morphologie nanogranulaire du film passif

La Figure 4.12 montre une série d'images STM de grossissement croissant obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 2 heures. Comme pour le film d'oxyde natif, la topographie observée est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones d'apparence claire et sombre distribuées de manière non régulière sur les



terrasses. Sur les Figures 4.12 (a) et (b), des terrasses larges qui peuvent atteindre jusqu'à 600 nm de large (marquées par les flèches vertes) alternent avec des zones où les terrasses sont plus étroites allant de 44 à 90 nm de large (marquées par les flèches bleues). Les hauteurs des marches séparant les terrasses vont de 1,02 à 1,58 nm, soit des valeurs multiatomiques.

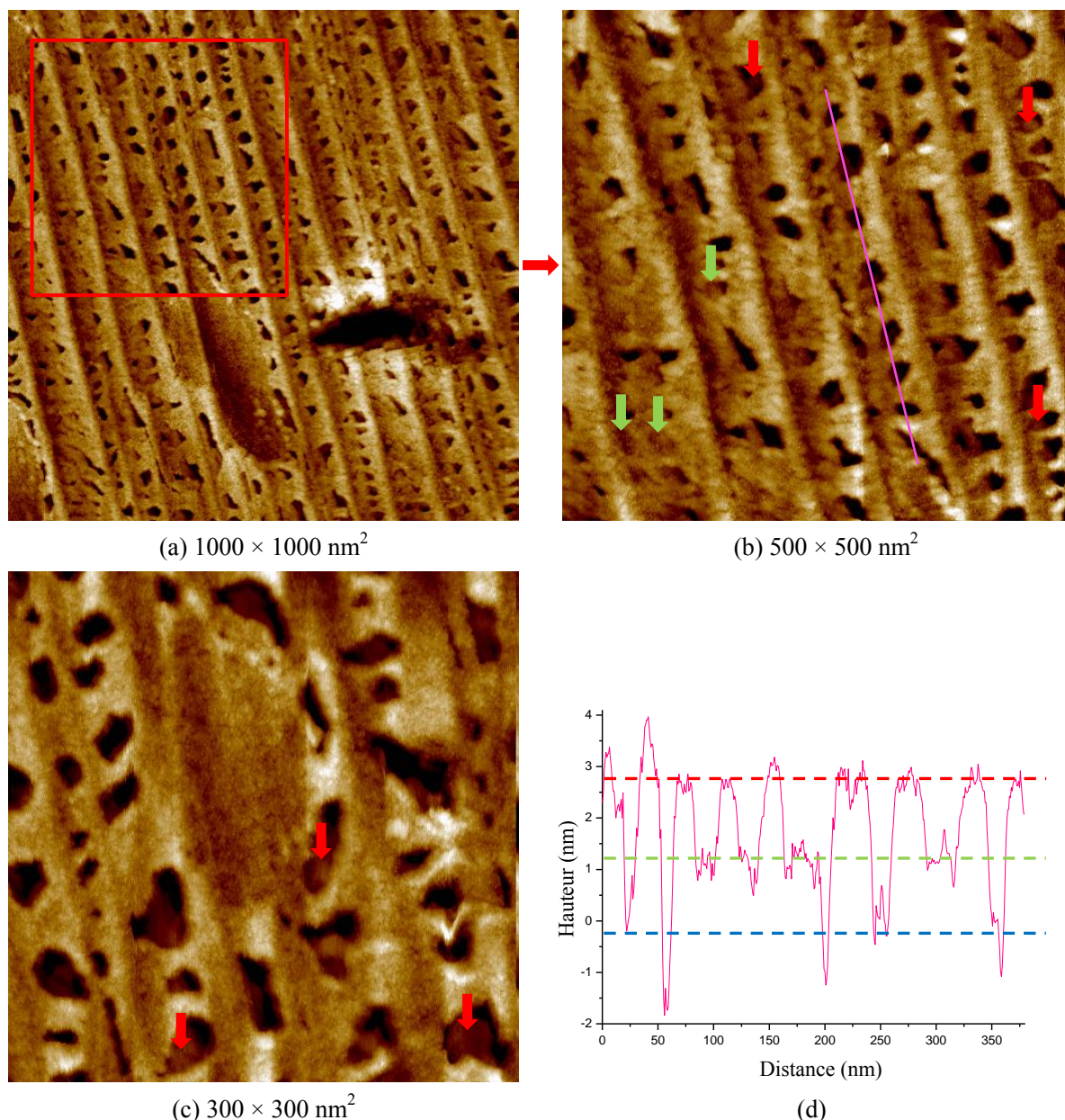
Comme dans le cas du film d'oxyde natif (*cf.* 3.2.1), cette topographie en marches et terrasses est celle du substrat. Elle résulte de la désorientation résiduelle de la surface par rapport à l'orientation cristallographique (100) nominale. Ainsi, ces résultats obtenus avant et après passivation par polarisation électrochimique montrent que la polarisation anodique de la surface à l'état passif ne modifie pas (ou peu) la topographie en marches et terrasses du substrat.

Les zones claires, intermédiaires et sombres (marquées respectivement par les flèches rouges, vertes et bleues) sont présentées Figure 4.12 (c). Les différences de hauteur mesurées entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires vont de 0,76 à 1,34 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) de 1,09 à 1,44 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 1,94 à 2,66 nm. Ces valeurs sont nettement plus élevées que celles mesurées sur le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 4.4), suggérant des modifications topographiques liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

La Figure 4.12 (c) permet également de révéler la morphologie nanogranulaire observée sur chacun de ces 3 niveaux. Ces grains, également observés pour le film d'oxyde natif, résultent de la formation du film passif par un phénomène de germination et croissance. La Figure 4.12 (d) présente un profil de hauteur correspondant à la droite jaune sur l'image (c) qui confirme la présence de trois niveaux topographiques sur les terrasses larges et étroites ainsi que celle de corrugations sur chaque niveau dues à la morphologie nanogranulaire du film passif.

Comme dans le cas du film d'oxyde natif, ces mesures mettent en évidence le caractère non homogène en épaisseur du film passif formé en surface de l'alliage. La topographie observée peut être interprétée par une dispersion locale en épaisseur du film. Toutefois, les valeurs élevées des différences de hauteur entre niveaux hauts et bas par rapport à l'épaisseur du film passif (1,9 nm) suggèrent qu'une dissolution non homogène de l'alliage a accompagné la formation de la couche passive.

On remarque également que, sur les terrasses étroites, des dépressions ayant des contours non réguliers sont identifiables. Elles correspondent majoritairement aux niveaux bas (sombres) sur les images. La présence de ces dépressions confirme qu'il y a des sites où une dissolution locale du film d'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent a accompagné la formation du film passif. Selon nos mesures ToF-SIMS et XPS de l'oxyde natif, ces sites sont très probablement ceux initialement moins enrichis en oxyde de chrome si l'on considère la dissolution préférentielle de l'oxyde de fer induite par la passivation de la surface.



**Figure 4.13 :** Images STM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 2 heures : **(a)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,70 \text{ V}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,70 \text{ V}$  ; **(c)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,70 \text{ V}$  ; **(d)** profil de hauteur extrait de l'image (b)

montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses ;

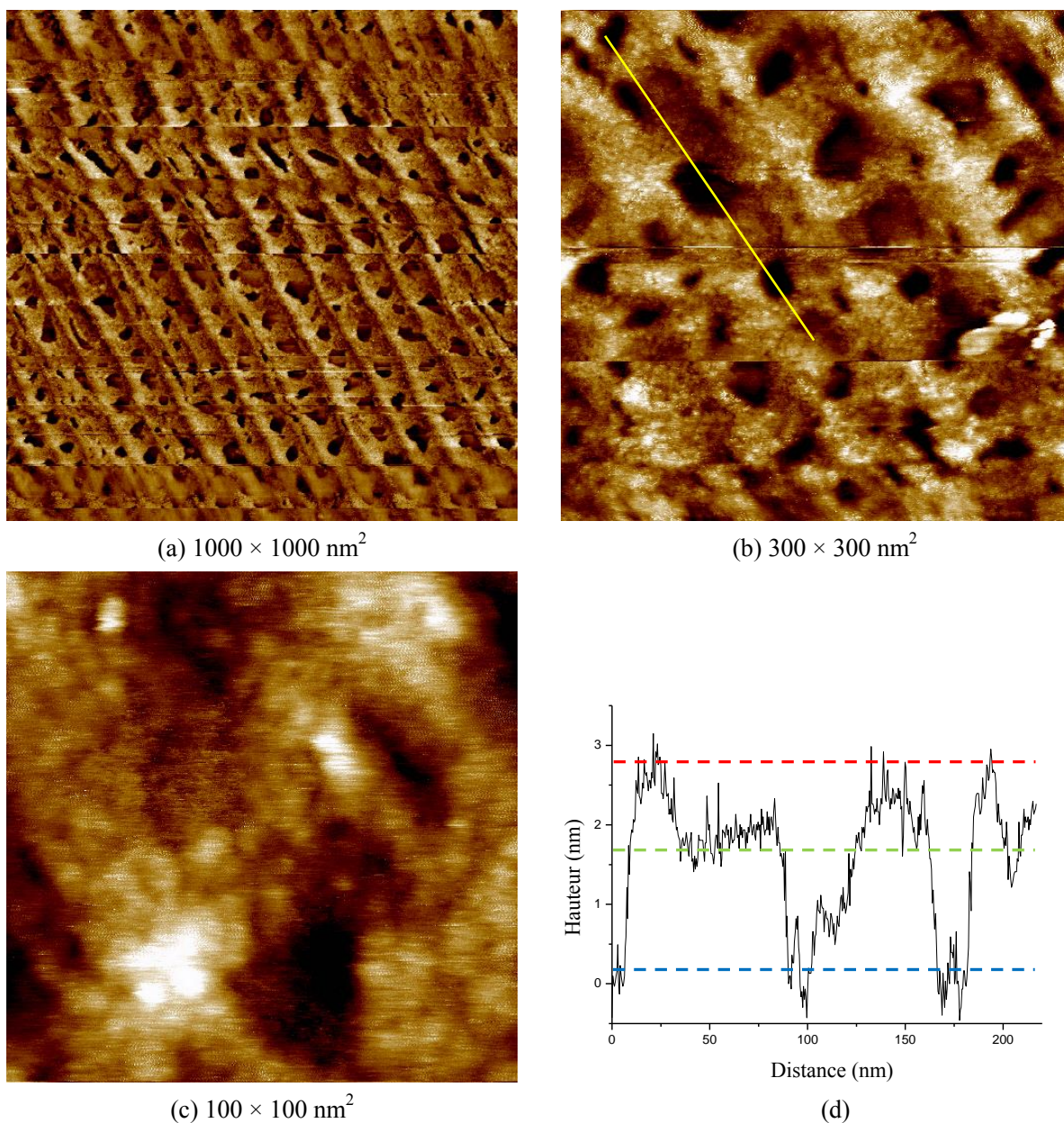
Les Figures 4.13 (a) et (b) présentent une zone où les terrasses étroites sont réparties de façon régulière. Les trois niveaux topographiques (haut, intermédiaire et bas) y sont observés (*cf.* Figure 4.13 (d)). A la différence de la surface couverte par l'oxyde natif, les niveaux clairs semblent préférentiellement localisés le long des bords de marches pour les décorer (*cf.* Figure 4.13 (b)). Les dépressions (niveaux sombres/bas) sont préférentiellement localisées au centre des terrasses, là où la dissolution accompagnant la formation du film passif est localisée. Leur absence aux bords de marches suggère que sur ces sites, la dissolution locale a été atténuée, voire bloquée.

La Figure 4.13 (b) montre plus clairement la morphologie nanogranulaire sur les terrasses. Celle-ci est mise en évidence sur les 3 niveaux. Les terrasses et les bords de marches sont uniformément couverts de grains. Les dimensions latérales des grains varient de 8,3 à 12,4 nm et les profondeurs mesurées aux joints de grains varient de 0,4 à 0,7 nm. Les grains, de plus grande taille que pour le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 4.4), suggèrent une croissance latérale générée par la passivation de la surface. Cette croissance est probablement due à un phénomène de coalescence accompagnant la transformation de l'oxyde natif en oxyde passif.

Les Figures 4.13 (b) et (c) montrent également la présence de structure dans les dépressions situées sur les terrasses étroites. Ces structures (marquées par les flèches rouges) correspondent majoritairement aux niveaux intermédiaires et ont tendance à combler les dépressions et rendre ainsi les terrasses plus homogènes. Sur certains endroits (marqués par les flèches vertes), seuls les contours des dépressions restent identifiables et il apparaît que les dépressions ont été totalement comblées. La formation de ces structures pourrait être liée à une passivation plus tardive de la surface, là où la dissolution locale de la surface initiale aurait été plus prononcée. Cependant, ces observations doivent être confirmées par les mesures *in situ* afin de mieux comprendre les mécanismes locaux à l'œuvre.

#### **4.3.1.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_S = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures**





**Figure 4.14 :** Images STM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures : **(a)** 1000 × 1000 nm<sup>2</sup>,  $\Delta Z = 5$  nm,  $I_t = 0,5$  nA,  $V_t = -1,90$  V ; **(b)** 300 × 300 nm<sup>2</sup>,  $\Delta Z = 4$  nm,  $I_t = 0,5$  nA,  $V_t = -2,70$  V ; **(c)** 100 × 100 nm<sup>2</sup>,  $\Delta Z = 4$  nm,  $I_t = 0,5$  nA,  $V_t = -3,00$  V ; **(d)** profil de hauteur extrait de l'image (b) montrant les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que les corrugations sur ces trois niveaux dues à la morphologie nanogranulaire du film passif

La Figure 4.14 montre des images STM obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures. Nous retrouvons la plupart des caractéristiques observées sur les images obtenues sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée pendant 2 heures.

La topographie observée est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et

par des zones claires et sombres distribuées de manière non régulière sur les terrasses. Sur la Figure 4.14 (a), les terrasses étroites allant de 55 à 88 nm de large sont réparties de façon homogène. Les hauteurs des marches séparant les terrasses vont de 1,02 à 1,48 nm. Les niveaux clairs semblent préférentiellement localisés le long des bords de marches, confirmant la passivation préférentielle de la surface le long de ces défauts du substrat. En outre, les dépressions associées aux niveaux sombres/bas sont également localisées au centre des terrasses, confirmant que la passivation de la surface y est plus tardive et que la dissolution de l'alliage y est plus prolongée.

La Figure 4.14 (d) présente un profil de hauteur correspondant à la droite jaune sur l'image (b) qui confirme la présence de trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que celle de corrugations sur chaque niveau dues à la morphologie nanogranulaire du film passif. Les différences de hauteur mesurées entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires vont de 0,95 à 1,28 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) de 1,15 à 1,64 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 1,90 à 2,36 nm. De plus, la Figure 4.14 (c) révèle la morphologie nanogranulaire observée sur chacun de ces 3 niveaux. Les dimensions latérales des grains varient de 6,3 à 12,6 nm et les profondeurs mesurées aux joints de grains varient de 0,3 à 0,7 nm. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour le film passif 2 h (*cf.* 4.3.1.1). Ceci indique que les modifications liées au vieillissement à l'état passif ne sont pas marquées.

#### 4.3.1.3. Bilan comparatif des mesures STM

Les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses larges ainsi que la taille latérale des grains) du films d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) mesurées par STM sont compilées dans le Tableau 4.4.

	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)	Profondeur aux joints de grains
	Haut-Intermédiaire (nm)	Intermédiaire-Bas (nm)	Haut-Bas (nm)		
<b>Film natif</b>	0,49 ± 0,06	0,55 ± 0,12	1,02 ± 0,20	5,29 ± 0,86	0,48 ± 0,09
<b>Film passif (2 heures)</b>	0,97 ± 0,20	1,22 ± 0,17	2,27 ± 0,25	11,49 ± 2,56	0,54 ± 0,15
<b>Film passif (20 heures)</b>	1,17 ± 0,16	1,30 ± 0,21	2,14 ± 0,22	8,73 ± 2,86	0,51 ± 0,18

**Tableau 4.4 :** Comparaison des caractéristiques morphologiques du film d'oxyde natif et des films passifs  
- 112 -

formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

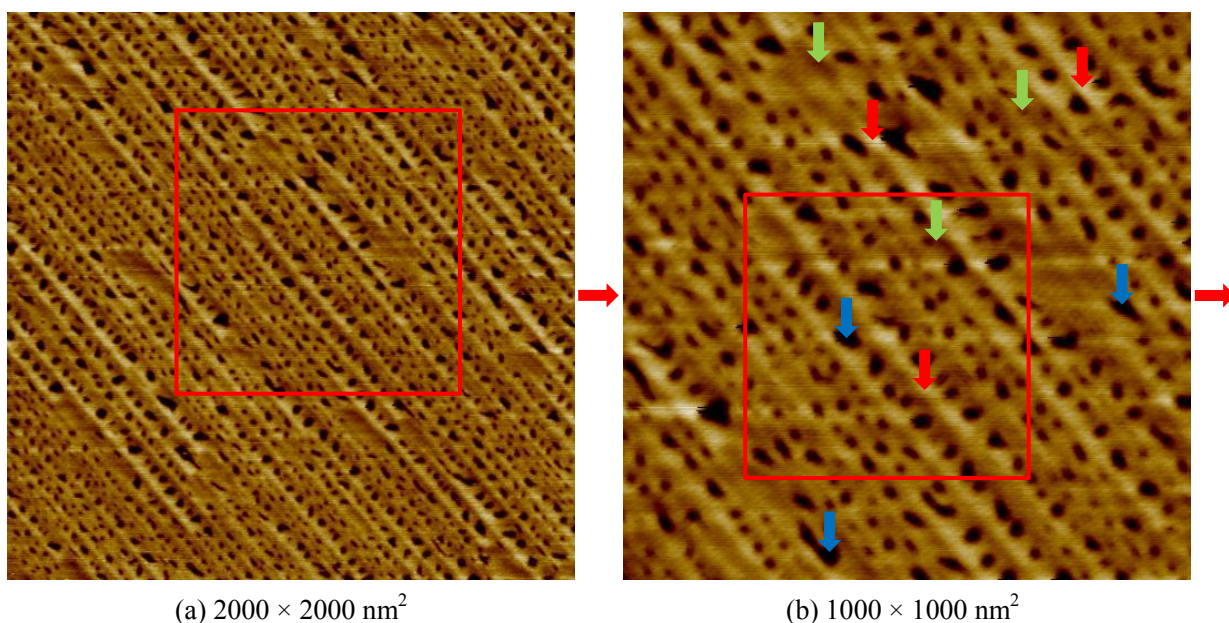
Nous pouvons constater que les valeurs des différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses sont plus élevées pour les films passifs que pour le film d'oxyde natif. Ceci est compatible avec la dissolution transitoire de la surface générée par la passivation. L'augmentation de la taille des grains observés après passivation indique un phénomène de coalescence des grains initiaux généré par la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

Compte tenu de la marge d'erreur sur les valeurs mesurées, les valeurs mesurées sur les surfaces passivées 2 et 20 h sont identiques, indiquant qu'il n'y a pas de modification morphologique marquée induite par le vieillissement à l'état passif. Toutes ces caractéristiques observées par STM *ex situ* doivent être confirmées par les mesures *in situ* pour exclure des éventuelles modifications topographiques induites par exposition à l'air de l'échantillon. Nous allons présenter les résultats *in situ* dans le chapitre suivant.

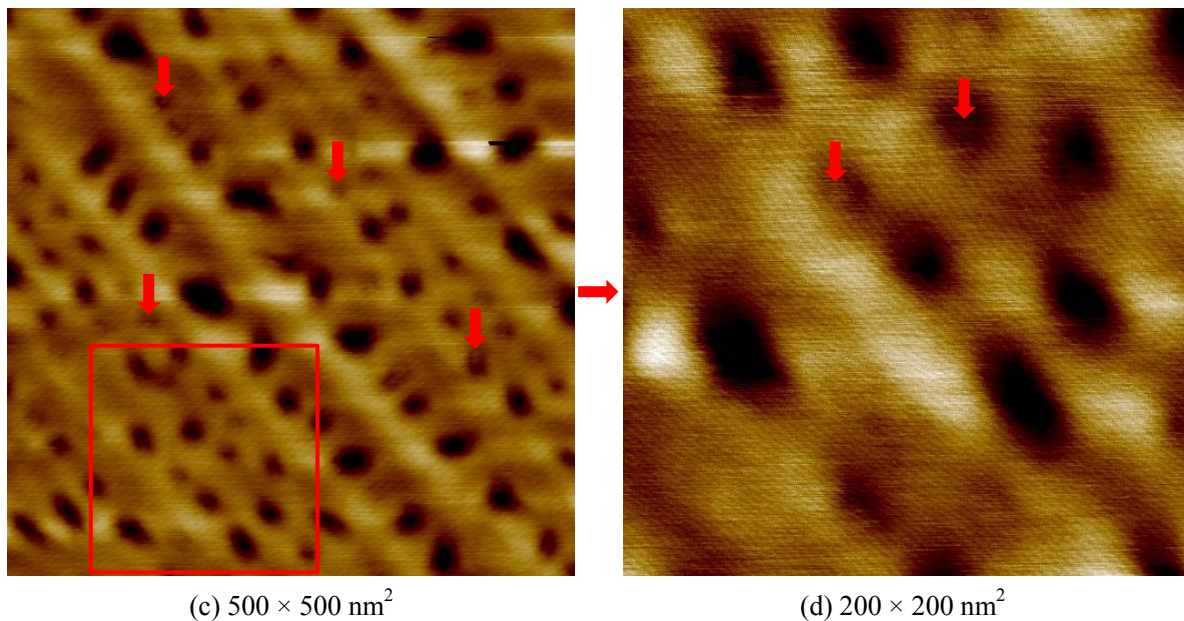
#### 4.3.2. Mesures AFM

##### 4.3.2.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures

La Figure 4.15 montre 4 images AFM de grossissement croissant obtenues à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pendant 2 heures.







**Figure 4.15 :** Images AFM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 2 heures : **(a)** 2000 × 2000 nm<sup>2</sup>, ΔZ = 5 nm ; **(b)** 1000 × 1000 nm<sup>2</sup>, ΔZ = 5 nm ; **(c)** 500 × 500 nm<sup>2</sup>, ΔZ = 5 nm ; **(d)** 200 × 200 nm<sup>2</sup>, ΔZ = 2 nm

Les images AFM obtenues permettent de confirmer la topographie observée par STM. Nous retrouvons la plupart des caractéristiques observées sur les images STM. Toutefois les détails nanostructuraux (morphologie nanogranulaire) du film ne sont pas résolus sur les images AFM.

La topographie, comme celle observée par STM, est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones claires, intermédiaires et sombres (marquées respectivement par les flèches rouges, vertes et bleues sur la Figure 4.15 (b)) sur les terrasses. Dans ces images, les terrasses étroites de 59 à 83 nm de large sont réparties de façon régulière. Les différences de hauteur entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires sont de 0,82 à 1,02 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) sont de 0,84 à 1,09 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 1,55 à 2,36 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par STM (*cf.* 4.3.1.1). Les niveaux clairs semblent préférentiellement localisés le long des bords de marches pour les décorer. Les dépressions ayant des contours non réguliers correspondant majoritairement aux niveaux sombres/bas sont préférentiellement localisées au centre des terrasses.

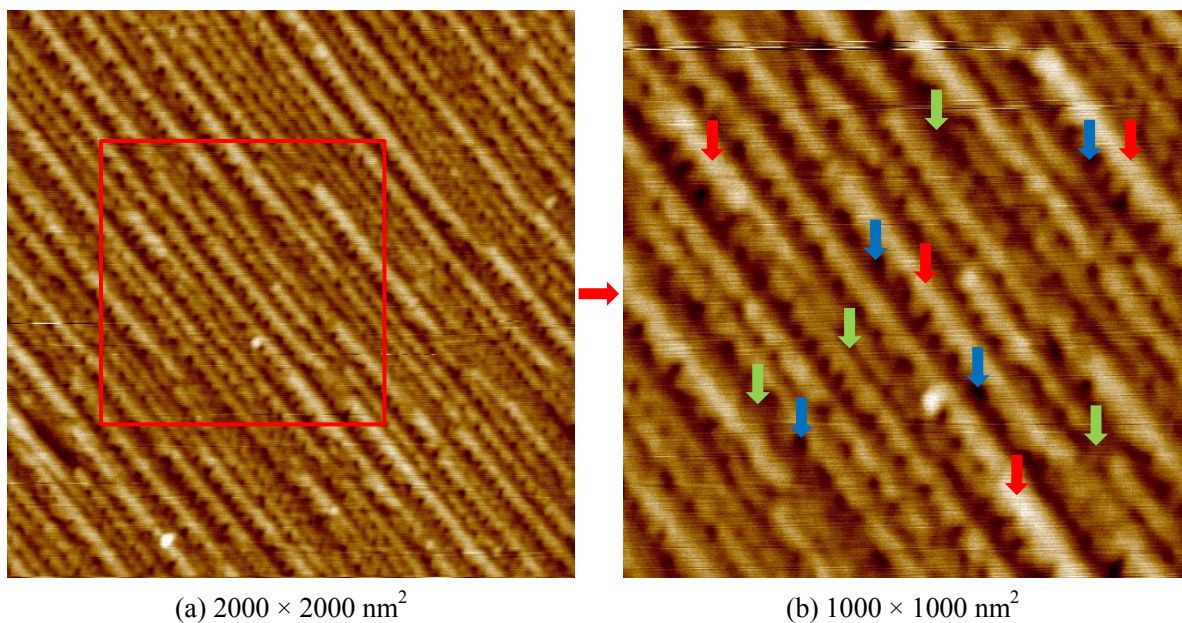
Ces mesures AFM permettent d'exclure que les caractéristiques morphologiques observées par STM proviennent d'un effet d'inhomogénéité de la structure électronique de la

couche d'oxyde et montrent donc que les variations de hauteur apparentes mesurées en STM sont essentiellement de nature topographique.

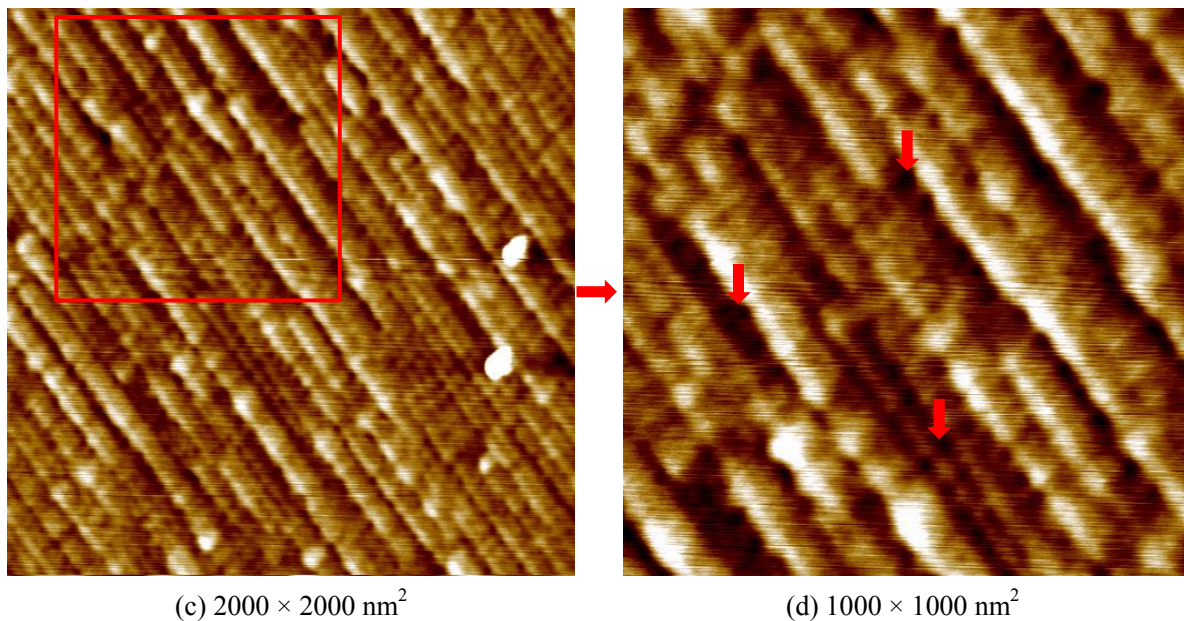
De même que celle observée par STM, les Figures 4.15 (c) et (d) montrent également la présence de structure dans les dépressions situées sur les terrasses. Ces structures (marquées par les flèches rouges) correspondent majoritairement aux niveaux intermédiaires et ont tendance à combler les dépressions et rendre ainsi les terrasses plus homogènes.

#### 4.3.2.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures

La Figure 4.16 montre 4 images AFM à l'échelle nanométrique sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pendant 20 heures.







**Figure 4.16 :** Images AFM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures : **(a)**  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$  ; **(b)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$  ; **(c)**  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$  ; **(d)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$

De même que la surface passivée pendant 2 h, la topographie est caractérisée par une succession de marches et terrasses, et par des zones claires, intermédiaires et sombres (marquées respectivement par les flèches rouges, vertes et bleues sur la Figure 4.16 (b)) sur les terrasses. Dans ces images, les terrasses étroites de 65 à 99 nm de large sont réparties de façon régulière. Les différences de hauteur entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires sont de 0,80 à 1,03 nm, et celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) sont de 0,80 à 1,15 nm. La différence de hauteurs entre les niveaux hauts et bas est de 1,72 à 2,18 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par STM (*cf.* 4.3.1.2). Les niveaux clairs semblent préférentiellement localisés le long des bords de marches pour les décorer. Les dépressions ayant des contours non réguliers correspondant majoritairement aux niveaux sombres/bas sont préférentiellement localisées au centre des terrasses. Cependant, à la différence des images AFM obtenues sur le film passif 2 h (*cf.* 4.3.2.1), les niveaux hauts et intermédiaires semble être prédominants.

Les Figures 4.16 (c) et (d) montrent des endroits où les terrasses sont plus homogènes. Les dépressions au centre des terrasses (marquées par les flèches rouges) sont toujours identifiables, mais avec des tailles plus petites. Ceci pourrait être lié au comblement des dépressions observé pendant le vieillissement à l'état passif par STM *in situ* (*cf.* 5.3).

#### 4.3.2.3. Bilan comparatif des mesures AFM

Les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses) du films d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) mesurées par AFM sont compilées dans le Tableau 4.5.

	Différences de hauteur (nm)		
	Haut-Intermédiaire (nm)	Intermédiaire-Bas (nm)	Haut-Bas (nm)
<b>Film natif</b>	0,61 ± 0,07	0,60 ± 0,08	1,49 ± 0,15
<b>Film passif (2 heures)</b>	0,92 ± 0,10	0,96 ± 0,13	2,00 ± 0,30
<b>Film passif (20 heures)</b>	0,90 ± 0,13	0,97 ± 0,17	2,06 ± 0,26

**Tableau 4.5 :** Comparaison des caractéristiques morphologiques du film d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

Nous pouvons constater que les valeurs des différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses sont plus élevées pour les films passifs que pour le film d'oxyde natif, comme observé par STM. Cependant, les détails nanostructuraux (morphologie nanogranulaire) du film ne sont pas résolus sur les images AFM.

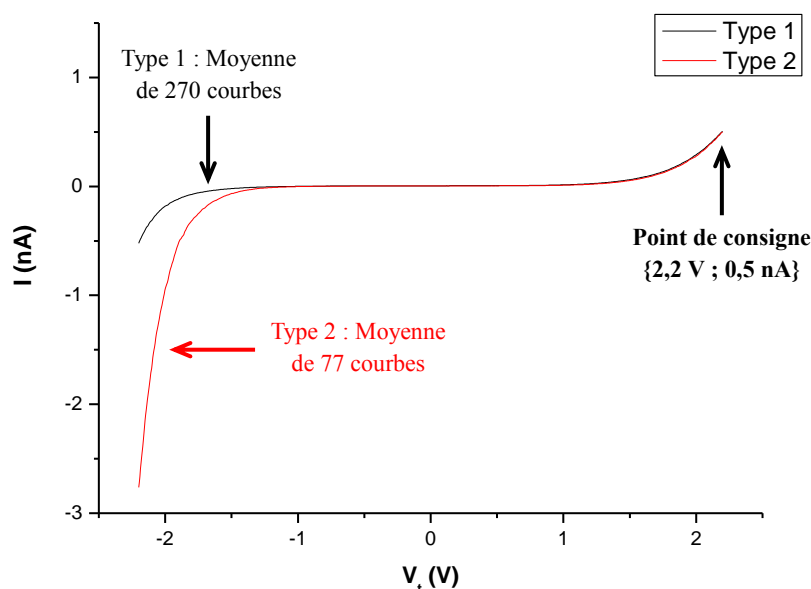
Compte tenu de la marge d'erreur sur les valeurs mesurées, les valeurs mesurées sur les surfaces passivées 2 et 20 h sont identiques. Sur la surface passivée 20 h, on observe des endroits où les terrasses sont plus homogènes. Les niveaux hauts et intermédiaires semblent être prédominants sur les terrasses. Les dépressions au centre des terrasses sont toujours identifiables, mais avec des tailles plus petites.

#### 4.4. Caractéristique électronique

##### 4.4.1. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500 \text{ mV/ESH}$ (-250 mV/Pt) pendant 2 heures

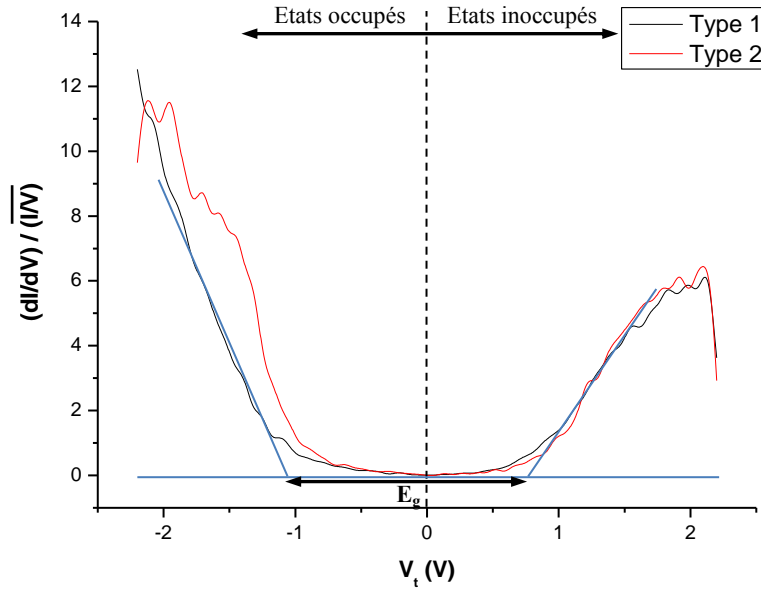
Les courbes STS obtenues sur la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 2 heures sont présentées sur la Figure 4.17. Ces courbes  $I(V_t)$  ont été obtenues avec un point de consigne de {2,2 V ; 0,5 nA} et une rampe linéaire de tension appliquée sur l'échantillon ( $-2,2 \text{ V} \leq \text{Sample Bias} \leq 2,2 \text{ V}$ ). Les courbes mesurées se répartissent suivant 2 distributions. Le Type 1 est la moyenne de 270 courbes mesurées sur la distribution majoritaire et le Type 2 est

la moyenne de 77 courbes mesurées sur la distribution minoritaire.



**Figure 4.17 :** Courbes  $I(V_t)$  moyennes obtenues sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 2 heures. La courbe noire est la moyenne de 270 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 77 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension ( $V_t$ ) est appliquée entre -2,2 et 2,2 V. Le point de consigne est de {2,2 V ; 0,5 nA}.

Les courbes de conductance différentielle normalisée ( $dI/dV$ )/ $(I/V_t)$  sont présentées sur la Figure 4.18. Comme pour le film d'oxyde natif (*cf.* 3.3), les deux types de courbes se différencient essentiellement par la partie correspondant aux états occupés. La méthode pour déterminer graphiquement la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est la même que celle pour le film d'oxyde natif (*cf.* Figure 3.11). La largeur de la bande interdite mesurée à partir des courbes de conductance différentielle normalisée est plus faible sur les courbes de Type 2 ( $1,73 \pm 0,10$  eV) que sur les courbes de Type 1 ( $1,84 \pm 0,10$  eV) (*cf.* Tableau 4.6).



**Figure 4.18 :** Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes  $I(V_t)$  moyennes de la Figure 4.17. La courbe noire correspond à l'allure de Type 1 et la courbe rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 V. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs.

De même que pour le film d'oxyde natif, les deux types de courbes ont été obtenues indifféremment sur des niveaux topographiques haut, bas ou intermédiaire (chaque niveau topographique présente les deux types de courbes) et les deux familles observées ne semblent pas liées à des variations morphologiques locales de la surface.

La comparaison des valeurs de  $E_g$  avec celles obtenues sur le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 4.6) montre que la largeur de la bande interdite est beaucoup plus élevée sur les deux types de sites (Type 1 et Type 2) après passivation. L'augmentation résulte d'un élargissement quasi-symétrique de part et d'autre du niveau de Fermi.

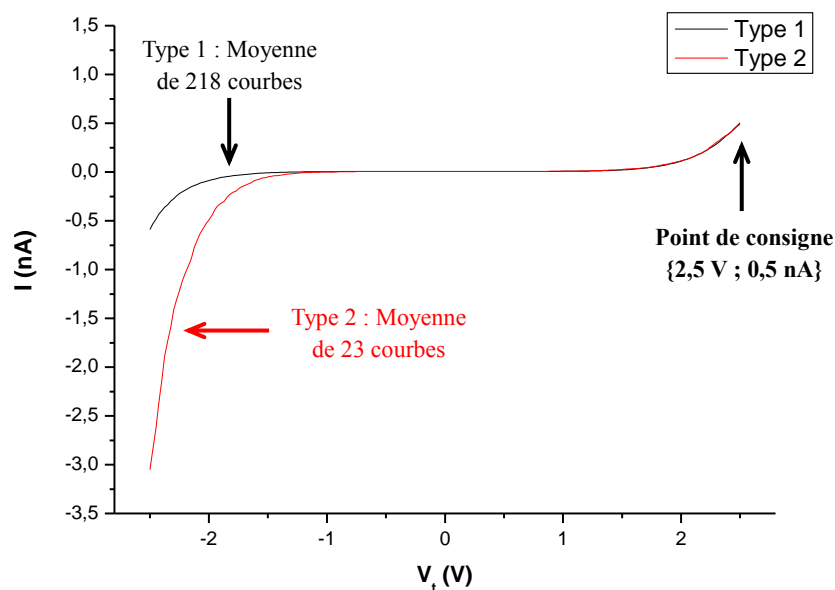
Selon nos mesures ToF-SIMS et XPS, le film passif formé sur la surface de l'alliage peut être considéré comme ayant une structure duplex avec une couche externe constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Fe}^{3+(\text{hyd})}$ ) et une couche interne constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de chrome ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Cr}^{3+(\text{hyd})}$ ). Le molybdène, à l'état d'oxydation +4 et +6 (majoritairement à l'état d'oxydation +6), est concentré et enrichi dans la partie externe du film. L'augmentation de la largeur de la bande interdite après passivation sur les deux types de sites est compatible avec l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  du film après passivation. Cependant les valeurs obtenues restent inférieures à celles

recensées pour les oxydes de fer ( $\approx 2,0$  eV [Hakiki, 1998]) et de chrome (2,0 à 3,4 eV [Sunseri, 1987 ; Young, 1987 ; Di Quarto, 1990]). Les origines de cette différence des valeurs de  $E_g$  ont déjà discuté pour le film d'oxyde natif (cf. 3.3) : (i) présence de défauts chimiques et/ou structuraux en surface du film induisant des états de surface dans le gap ; (ii) densité élevée de défauts dans le film réduisant considérablement le gap par rapport à un oxyde bien cristallisé ; (iii) contribution du substrat par effet tunnel à travers le film ultra mince d'oxyde.

Il est à noter que nos mesures STM (cf. 4.3.1) n'indiquent aucune structure cristallisée dans les conditions étudiées suggérant que les films passifs formés sur l'alliage sont amorphes ou très peu cristallisés. Une possibilité serait que la partie interne soit cristallisée, comme observé pour l'alliage sans Mo [Maurice, 1998 ; Massoud, 2013], et recouverte d'une couche amorphe. Selon certains auteurs, dans le cas des alliages inoxydables contenant du molybdène, la structure des films passifs formés serait également amorphe [Clayton, 1986 ; Brooks, 1986 ; Mischler, 1991]. Une structure amorphe de la partie externe du film pourrait ainsi avoir un effet significatif sur la largeur de la bande interdite mesurée, sans toutefois que la contribution des défauts chimiques en surface ou celle des états électroniques du substrat puissent être exclues.

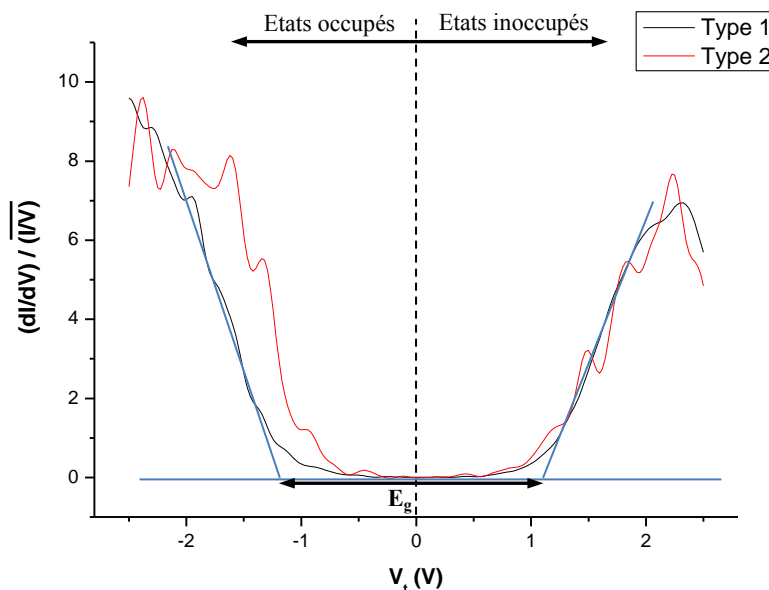
#### **4.4.2. Surface de l'alliage FeCrNiMo(100) passivée à $E_s = 500$ mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures**

Les courbes STS obtenues sur la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pendant 20 heures sont présentées sur la Figure 4.19. Ces courbes  $I(V_t)$  ont été obtenues avec un point de consigne de {2,5 V ; 0,5 nA} et une rampe linéaire de tension appliquée sur l'échantillon ( $-2,5$  V  $\leq$  *Sample Bias*  $\leq$  2,5 V). Là encore, les courbes mesurées se répartissent suivant 2 distributions. Le Type 1 est la moyenne de 218 courbes mesurées et le Type 2 est la moyenne de 23 courbes mesurées.



**Figure 4.19 :** Courbes  $I(V_t)$  moyennes obtenues sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) pendant 20 heures. La courbe noire est la moyenne de 218 courbes spectroscopiques d'allure de Type 1. La courbe rouge est la moyenne de 23 courbes d'allure de Type 2. La rampe de tension ( $V_t$ ) est appliquée entre -2,5 et 2,5 V. Le point de consigne est de {2,5 V ; 0,5 nA}.

Les courbes de conductance différentielle normalisée  $(dI/dV)/(\overline{I/V_t})$  sont présentées sur la Figure 4.20. Comme pour le film d'oxyde natif (*cf.* 3.3) et le film passif 2 heures (*cf.* 4.4.1), les deux types de courbes se différencient essentiellement par la partie correspondant aux états occupés. La largeur de la bande interdite mesurée à partir des courbes de conductance différentielle normalisée est plus faible sur les courbes de Type 2 ( $1,97 \pm 0,10$  eV) que sur les courbes de Type 1 ( $2,21 \pm 0,10$  eV) (*cf.* Tableau 4.6).



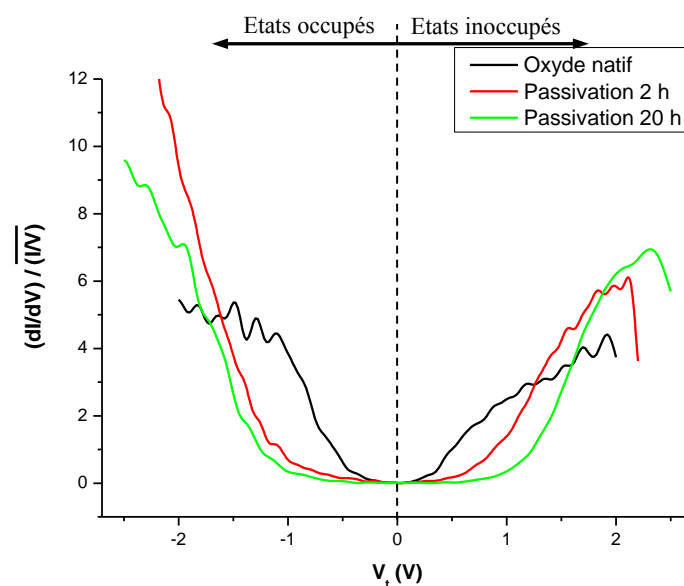
**Figure 4.20 :** Spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes  $I(V_t)$  moyennes de la Figure 4.19. La courbe noire correspond à l'allure de Type 1 et la courbe rouge correspond à l'allure de Type 2. Le niveau de Fermi de l'échantillon est donné par la position à 0 V. Les états inoccupés sont sondés pour des bias positifs et les états occupés sont sondés pour des bias négatifs.

La comparaison des valeurs de  $E_g$  avec celles obtenues sur le film passif 2 heures (*cf.* Tableau 4.6) montre que la largeur de la bande interdite est plus élevée sur les deux types de sites (Type 1 et Type 2) après vieillissement à l'état passif.

Selon nos mesures XPS, le Cr est très enrichi dans le film passif et représente respectivement  $\approx 67,2 \%$  et  $72,2 \%$  de l'ensemble des cations métalliques pour les films passifs formés pendant 2 et 20 heures. Par conséquent l'augmentation de la largeur de la bande interdite après vieillissement sur les deux types de sites est compatible avec l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  du film passif. Elle confirme la tendance déjà observée en comparant le film obtenu après 2 h de passivation au film natif.

#### 4.4.3. Bilan comparatif des caractéristiques électroniques

La Figure 4.21 compare les courbes de conductance différentielle normalisée du film d'oxyde natif et des films passifs formés sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à +500 mV/ESH en milieu acide pendant 2 et 20 heures. Les courbes correspondant à l'allure de Type 1 sont prises comme exemple.



**Figure 4.21 :** Comparaison des spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des courbes  $I(V_t)$  du film d'oxyde natif et des films passifs formés à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pendant 2 et 20 heures (Type 1).

Les spectres obtenus sur le film d'oxyde natif ainsi que les films passifs montrent clairement une bande interdite. La comparaison de leurs largeurs montre une augmentation nette des valeurs de  $E_g$  après passivation et vieillissement à l'état passif de la surface. Ceci est compatible avec l'enrichissement en  $Cr^{3+}$  des films, indiqué par nos mesures ToF-SIMS et XPS. Le Tableau 4.6 compile les valeurs mesurées de la largeur de la bande interdite ainsi que les valeurs mesurées des seuils de bande de conduction et de bande de valence.

	Type 1	Type 2
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (oxyde natif)	$E_g = 0,80 \pm 0,10$ eV (entre $-0,45 \pm 0,05$ et $0,35 \pm 0,05$ eV)	$E_g = 0,66 \pm 0,10$ eV (entre $-0,34 \pm 0,05$ et $0,32 \pm 0,05$ eV)
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH ; 2 heures)	$E_g = 1,84 \pm 0,10$ eV (entre $-1,02 \pm 0,05$ et $0,82 \pm 0,05$ eV)	$E_g = 1,73 \pm 0,10$ eV (entre $-0,94 \pm 0,05$ et $0,79 \pm 0,05$ eV)
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH ; 20 heures)	$E_g = 2,21 \pm 0,10$ eV (entre $-1,07 \pm 0,05$ et $1,14 \pm 0,05$ eV)	$E_g = 1,97 \pm 0,10$ eV (entre $-0,88 \pm 0,05$ et $1,09 \pm 0,05$ eV)

**Tableau 4.6 :** Comparaison des valeurs de largeur de la bande interdite mesurées sur le film d'oxyde natif et des films passifs formés sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) après 2 h et 20 h de passivation

La présence des deux familles de courbes sur chacun de ces films suggère qu'il y a deux espèces passivantes ayant des caractéristiques électroniques différentes, et cela indépendamment du niveau topographique mesuré. Ce résultat est attribué à la variation locale de la composition de ces films.



#### 4.5. Comparaison des films passifs formés sur les alliages FeCrNi(100) et FeCrNiMo(100) en milieu acide

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats XPS, STM, STS et AFM obtenus sur les surfaces Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivées à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Le Tableau 4.7 compile la composition chimique et l'épaisseur des films passifs formés à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100).

Film	Composition du film	Phase métallique sous le film	Epaisseur du film (nm)	Références
Fe-18Cr-13Ni(100) (+500 mV/ESH, 2 h, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	16,4% Fe <sup>3+</sup> -81,9%Cr <sup>3+</sup> -1,7% Ni <sup>2+</sup>	35,0Fe-25,0Cr-40,0Ni	2,1 ± 0,2	[Maurice, 1998]
Fe-18Cr-13Ni(100) (+500 mV/ESH, 20 h, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10,3% Fe <sup>3+</sup> -87,6%Cr <sup>3+</sup> -2,1% Ni <sup>2+</sup>	20,0Fe-25,0Cr-55,0Ni	2,1 ± 0,2	
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH, 2 h, 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	29,2% Fe <sup>3+</sup> -67,2% Cr <sup>3+</sup> -1,0% Mo <sup>4+</sup> -2,6% Mo <sup>6+</sup>	51,0Fe-14,7Cr-32,8Ni-1,5Mo	1,9	cette étude
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH, 20 h, 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	23,3% Fe <sup>3+</sup> -72,2% Cr <sup>3+</sup> -1,3% Mo <sup>4+</sup> -3,2% Mo <sup>6+</sup>	50,5Fe-15,1Cr-33,1Ni-1,3Mo	1,8	

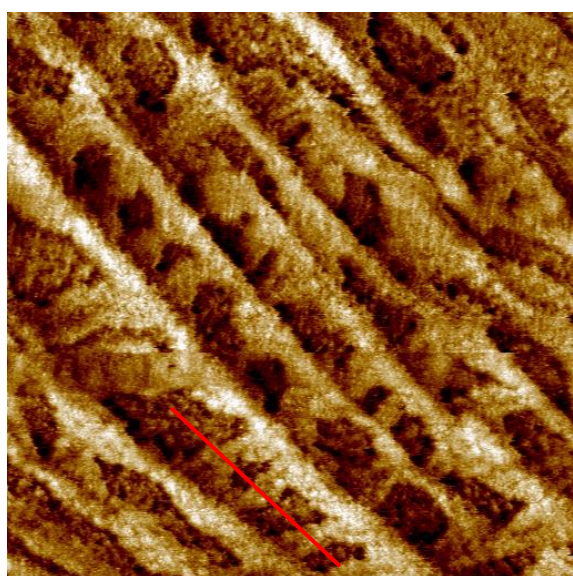
**Tableau 4.7 :** Comparaison de la composition chimique et de l'épaisseur des films passifs formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

A partir de ces données, nous pouvons conclure que, compte tenu de la marge d'erreur sur les valeurs calculées, l'épaisseur totale du film passif ( $\approx 2$  nm) est pratiquement indépendante de la présence de Mo. Il y a un enrichissement en Ni dans la couche métallique sous-jacente pour les deux alliages. Aucun enrichissement en Mo n'est observé.

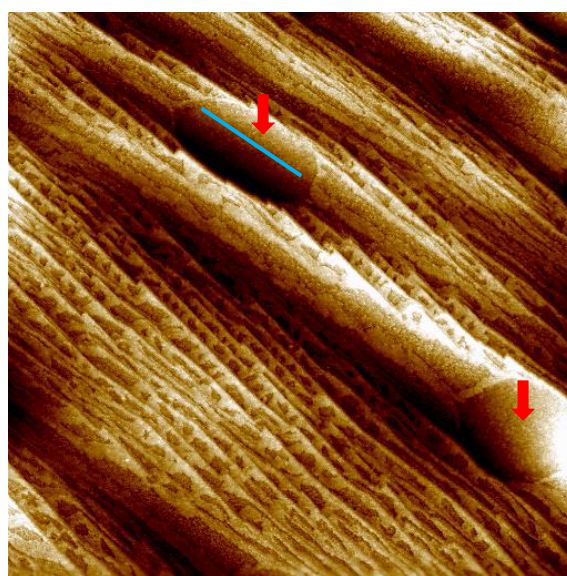
Les films passifs formés sont tous enrichis en oxyde de chrome et cet enrichissement devient plus prononcé après vieillissement à l'état passif. Nous avons montré que, pour l'oxyde natif, quand Mo est présent dans l'alliage, cet enrichissement en Cr<sup>3+</sup> est beaucoup plus prononcé (*cf.* 3.4). Pour les films passifs, nous ne trouvons pas ce phénomène. Cependant, l'influence de l'électrolyte (moins concentré en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le cas de l'alliage FeCrNiMo)

peut expliquer ce phénomène via l'effet du pH sur la dissolution préférentielle de l'oxyde de fer.

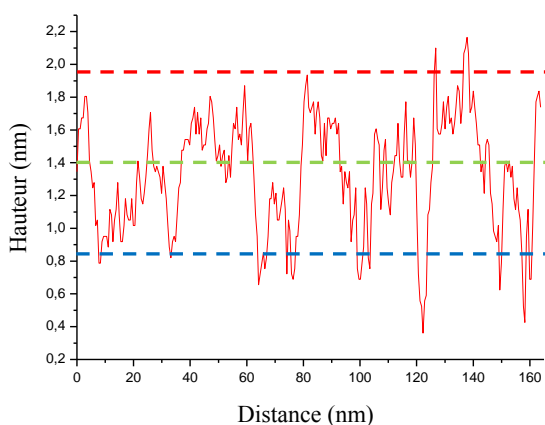
Les Figures 4.22 (a) et (b) montrent 2 images STM topographiques de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures. Nous retrouvons la topographie observée sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée : une succession de marches et terrasses, la présence des 3 niveaux topographiques sur les terrasses et la morphologie nanogranulaire sur chacun de ces niveaux, des dépressions sur les terrasses étroites et leur absence aux bords de marches (*cf.* Figure 4.22 (a)).



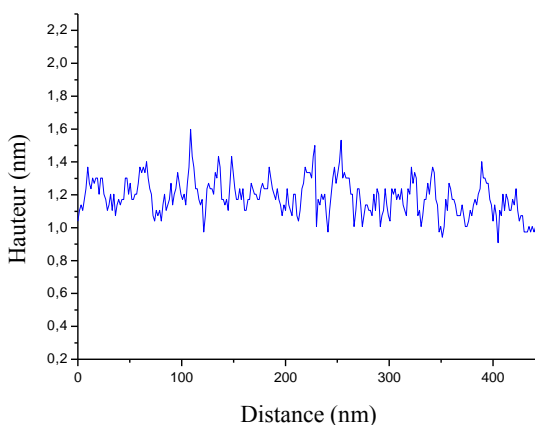
(a)  $400 \times 400 \text{ nm}^2$



(b)  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$



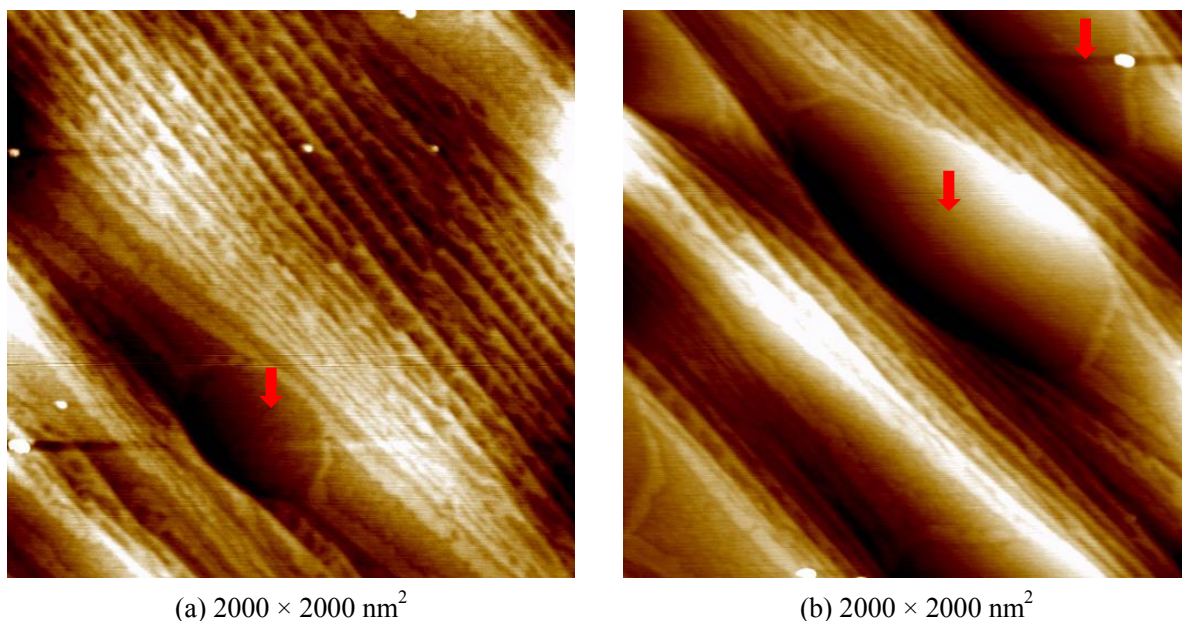
(c)



(d)

**Figure 4.22 :** Images STM topographiques et profil de hauteur de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures : **(a)**  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,50 \text{ V}$  ; **(b)**  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $V_t = -1,50 \text{ V}$  ; **(c)** profil de hauteur extrait de l'image (a) ; **(d)** profil de hauteur extrait de l'image (b)

Sur la Figure 4.22 (b), nous pouvons aussi trouver des îlots (marqués par les flèches rouges) parmi des terrasses étroites. Un profil enregistré sur un îlot (*cf.* Figure 4.22 (d)) montre qu'il y a très peu de différence de hauteur sur ces îlots, ce qui est différent de celui enregistré sur une terrasse étroite (*cf.* Figure 4.22 (c)) qui présente les 3 niveaux topographiques habituels. L'échelle en axe Y est la même pour ces deux profils. Ce résultat est confirmé par nos mesures AFM (*cf.* Figure 4.23 (a) et (b)). De tels îlots n'ont pas été identifiés sur la surface Fe-Cr-Ni-Mo passivée (*cf.* 4.3).



**Figure 4.23 :** Images AFM topographiques de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) passivée à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 heures : **(a)** 2000 × 2000 nm<sup>2</sup>,  $\Delta Z = 5$  nm ; **(b)** 2000 × 2000 nm<sup>2</sup>,  $\Delta Z = 8$  nm

Les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que la taille latérale des grains) des films passifs formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) mesurées par STM sont compilées dans le Tableau 4.8.

	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)
	Haut-Intermédiaire (nm)	Intermédiaire-Bas (nm)	Haut-Bas (nm)	
Fe-18Cr-13Ni(100) (+500 mV/ESH, 20 h, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,03 ± 0,20	1,06 ± 0,19	1,95 ± 0,26	8,24 ± 2,00
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH, 20 h, 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,17 ± 0,16	1,30 ± 0,21	2,14 ± 0,22	8,73 ± 2,86

**Tableau 4.8 :** Comparaison des caractéristiques morphologiques des films passifs formés sur l’alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et l’alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) après 20 heures de passivation

Compte tenu de la marge d’erreur sur les valeurs mesurées, les valeurs mesurées sur les films passifs formés sur l’alliage Fe-18Cr-13Ni(100) et l’alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) sont identiques, indiquant que le Mo n’a pas un effet significatif sur ces caractéristiques morphologiques après 20 heures de passivation. Toutes ces caractéristiques observées par STM *ex situ* doivent être confirmées par les mesures *in situ* pour exclure des éventuelles modifications topographiques induites par exposition à l’air de l’échantillon. Nous allons présenter les résultats *in situ* dans le chapitre suivant.

Sur ce même alliage FeCrNi et dans les mêmes conditions de passivation (milieu, potentiel), Massoud *et al.* ont observé par STM *in situ* la formation des zones cristallisées séparées par des zones non ordonnées. Ils indiquent qu’un temps de polarisation (vieillissement) relativement long (supérieur à 2~3 heures) est nécessaire pour la formation des zones cristallisées. Le réseau cristallin observé est hexagonal, et en bon accord avec le sous-réseau d’oxygène de l’oxyde de chrome  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté suivant le plan de base (0001) [Massoud, 2013]. La présence des zones cristallisées sur l’alliage Fe-Cr-Ni après vieillissement en milieu acide est aussi indiquée par d’autres auteurs [Nanjo, 1997 ; Maurice, 1998].

Dans notre cas, aucune structure cristallisée n’a pu être identifiée par des mesures STM à plus haute résolution sur l’alliage Fe-Cr-Ni-Mo. Ceci indique que les films passifs formés dans les conditions de passivation testées dans cette étude et similaires à celles testées pour l’alliage Fe-Cr-Ni ont une structure amorphe qui pourrait être celle de la partie externe de la couche passive. Plusieurs auteurs ont précédemment suggéré que les films passifs formés sur des alliages inoxydables contenant du molybdène seraient amorphes [Clayton, 1986 ; Brooks, 1986 ; Mischler, 1991], ce que corrobore notre étude au moins pour la partie externe de la couche. Ainsi, un des effets du Mo pourrait être de former une couche externe de molybdate qui empêcherait l’observation par STM d’une couche interne d’oxyde de chrome qui pourrait être cristallisée comme sur l’alliage sans molybdène [Maurice, 1998 ; Massoud, 2013].

Le Tableau 4.9 présente une comparaison des largeurs de bande interdite mesurées à partir des courbes de conductance différentielle normalisée obtenues par STS pour des films

d'oxyde natif et des films passifs formés sur les alliages Fe-18Cr-13Ni(100) Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100).

	Type 1	Type 2	Références
Fe-18Cr-13Ni(100) (oxyde natif)	$E_g = 1,10 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,58 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	$E_g = 0,91 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,39 \pm 0,05$ et $0,52 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	[Massoud, 2012]
Fe-18Cr-13Ni(100) (+500 mV/ESH ; 2 heures ; 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$E_g = 1,85 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,93 \pm 0,05$ et $0,92 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	$E_g = 1,74 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,82 \pm 0,05$ et $0,92 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	
Fe-18Cr-13Ni(100) (+500 mV/ESH ; 5 heures ; 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$E_g = 2,28 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-1,33 \pm 0,03$ et $0,95 \pm 0,07 \text{ eV}$ )	$E_g = 2,01 \pm 0,12 \text{ eV}$ (entre $-1,06 \pm 0,05$ et $0,95 \pm 0,07 \text{ eV}$ )	
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (oxyde natif)	$E_g = 0,80 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,45 \pm 0,05$ et $0,35 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	$E_g = 0,66 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,34 \pm 0,05$ et $0,32 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	cette étude
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH ; 2 heures ; 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$E_g = 1,84 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-1,02 \pm 0,05$ et $0,82 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	$E_g = 1,73 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,94 \pm 0,05$ et $0,79 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	
Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) (+500 mV/ESH ; 20 heures ; 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$E_g = 2,21 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-1,07 \pm 0,05$ et $1,14 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	$E_g = 1,97 \pm 0,10 \text{ eV}$ (entre $-0,88 \pm 0,05$ et $1,09 \pm 0,05 \text{ eV}$ )	

**Tableau 4.9 :** Comparaison des valeurs de largeur de la bande interdite mesurées sur le film d'oxyde natif et des films passifs formés sur les alliages Fe-18Cr-13Ni(100) Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100)

Comme discuté auparavant, pour le film d'oxyde natif, la largeur de la bande interdite est plus faible pour l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) que pour l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100). Pour les films passifs, les valeurs de la bande interdite sont identiques pour ces 2 alliages. La comparaison de leurs largeurs montre une augmentation nette des valeurs de  $E_g$  après passivation et vieillissement à l'état passif de la surface, en accord avec l'enrichissement en oxyde de chrome des films passifs. Le Mo ne semble pas influencer les valeurs mesurées pour les films passifs.

#### 4.6. Conclusions

A partir des données ToF-SIMS et XPS présentées dans ce chapitre, nous pouvons conclure que le film passif formé sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) peut être considéré comme ayant une structure duplex avec une couche externe constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Fe}^{3+(\text{hyd})}$ ) et une couche interne constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de chrome ( $\text{Cr}^{3+(\text{ox})}$  et  $\text{Cr}^{3+(\text{hyd})}$ ). Le profil

- 128 -

ToF-SIMS indique que le molybdène, à l'état d'oxydation +4 et +6, est réparti de façon homogène dans la partie externe du film (couche externe). De plus, l'extrême surface du film d'oxyde semble plus hydratée que l'intérieur du film. Le Cr à l'état +3 est très enrichi ( $\approx 70\%$ ) dans le film passif et l'oxyde de Ni n'est présent qu'à l'état de traces ( $< 1\%$  at.). La passivation provoque un enrichissement en Mo dans les films passifs et le Mo à l'état d'oxydation +6 devient prédominant après passivation. L'alliage sous le film passif est légèrement appauvri en Cr, très enrichi en Ni mais pas enrichi de façon significative en Mo. L'enrichissement en Ni métallique est plus prononcé pour le film passif que pour le film d'oxyde natif. L'épaisseur totale des films augmente très légèrement après passivation (1,8~1,9 nm) avec un épaissement de la couche interne enrichie en Cr et un amincissement de la couche externe enrichie en Fe.

Les caractéristiques topographiques des films passif obtenues par STM et AFM montrent que la polarisation anodique de la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à l'état passif ne modifie pas (ou peu) la topographie en marches et terrasses du substrat mais modifie la morphologie nanogranulaire du film natif couvrant la surface. La présence de dépressions sur les terrasses confirme qu'il y a des sites où une dissolution locale du film d'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent a accompagné la formation du film passif. L'absence de dépressions aux bords de marches suggère que la dissolution locale accompagnant la formation du film passif y a été atténuée, voire bloquée, par des bords de marches préférentiellement passivés. Ces caractéristiques topographiques sont similaires à celles observées en l'absence de Mo dans l'alliage. Compte tenu de la marge d'erreur sur les valeurs mesurées, le Mo n'a pas un effet significatif sur les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses ainsi que la taille latérale des grains) des films passifs après 20 heures de passivation.

Aucune structure cristallisée n'a pu être identifiée par des mesures STM à plus haute résolution sur l'alliage Fe-Cr-Ni-Mo. Ceci indique que les films passifs formés dans les conditions de passivation testées dans cette étude et similaires à celles testées pour l'alliage Fe-Cr-Ni ont une structure amorphe au moins en surface. Ainsi, un des effets du Mo pourrait être de former une couche externe de molybdate qui empêcherait l'observation par STM de la couche interne d'oxyde de chrome éventuellement cristallisée.

La comparaison des valeurs de  $E_g$  mesurées par STS sur les films passifs avec celles obtenues sur le film d'oxyde natif montre que la largeur de la bande interdite devient beaucoup plus élevée après passivation et vieillissement à l'état passif de la surface. Ceci est compatible avec l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  des films, indiqué par nos mesures ToF-SIMS et XPS. La présence de Mo dans le film passif n'apparaît pas influencer les largeurs de bande interdite mesurées.

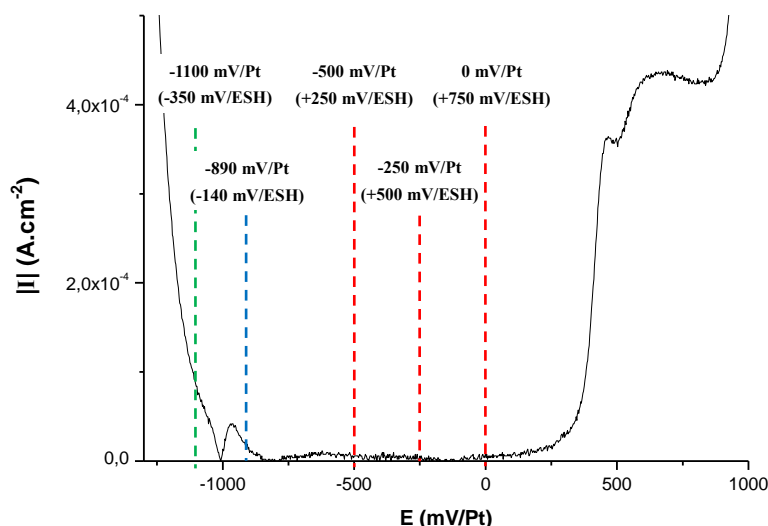
## Chapitre V : Etude *in situ* par microscopie à effet tunnel de la nanostructure de la couche passive formée sur acier inoxydable

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est d'étudier *in situ* les modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) couverte par un film d'oxyde natif. Nous présentons les images topographiques obtenues par STM sous contrôle du potentiel électrochimique (EC-STM) sur les films obtenus après polarisation de la surface à différents potentiels dans les domaines pré-passif et passif. L'effet du potentiel de polarisation ainsi que l'effet du temps de vieillissement sur la nanostructure du film seront discutés en comparant les différents films formés.

Nous avons expliqué auparavant que la formation d'un film d'oxyde natif à la surface de l'acier est inévitable dans notre étude puisque l'étape de transfert de l'échantillon du tube de recuit à la cellule électrochimique du STM se fait à l'air (*cf.* 2.7.3). Pour les expériences EC-STM *in situ*, nous avons d'abord effectué un saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ,  $\approx -150$  mV/ESH (-900 mV/Pt)) à un potentiel situé dans le domaine cathodique (-350 mV/ESH (-1100 mV/Pt)). L'échantillon est ensuite maintenu dans le domaine cathodique pendant un temps court ( $\approx 10$  min) dans la plupart des cas. Puis, des sauts de potentiel ont été réalisés depuis -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) jusqu'à un potentiel situé dans le domaine pré-passif ou passif. Une polarisation cathodique (-350 mV/ESH (-1100 mV/Pt)) plus longue ( $> 60$  min) a aussi été effectuée dans certains cas pour comparer les modifications de la topographie dans le domaine cathodique.

Les potentiels étudiés, -350 mV, -140 mV, +250 mV, +500 mV et + 750 mV/ESH (-1100 mV, -890 mV, -500 mV, -250 mV et 0 mV/Pt) ont été sélectionnés à partir de la courbe de polarisation de la Figure 5.1 que nous avons déjà discutée dans le chapitre précédent (*cf.* 4.1.2). Ils correspondent aux domaines cathodique (-350 mV/ESH), pré-passif (-140 mV/ESH) et passif (+250, +500 et +750 mV/ESH).





**Figure 5.1 :** Courbe de polarisation enregistrée sur l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH  $\approx$  1,3) dans la cellule électrochimique STM. La vitesse de balayage est de 5 mV/s.

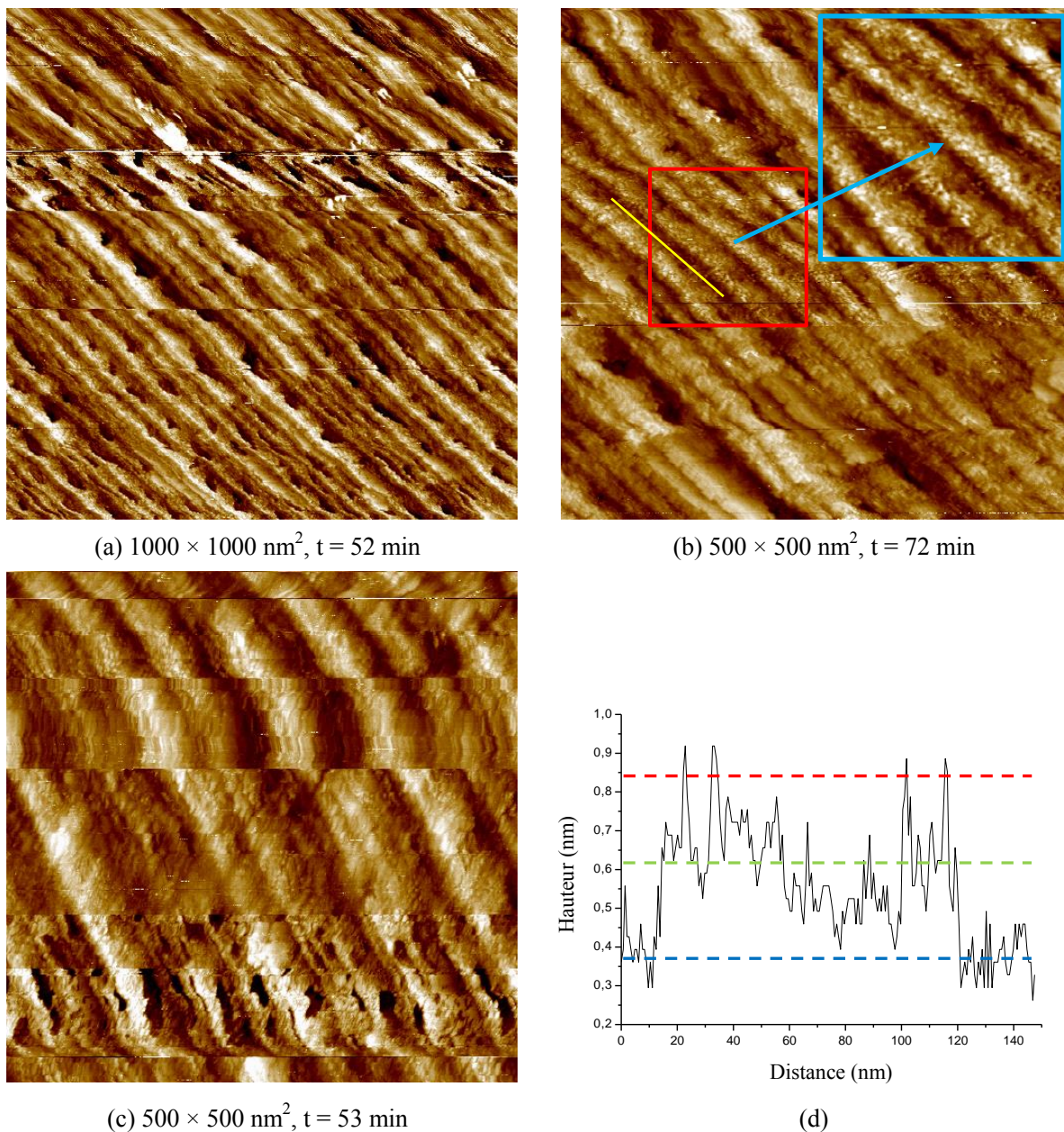
### 5.1. Morphologie *in situ* dans le domaine cathodique de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) couvert par le film d'oxyde natif (Polarisation de la surface à $E_s = -350$ mV/ESH (-1100 mV/Pt))

Avant d'étudier des modifications structurales liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif, nous avons choisi d'étudier en premier lieu par STM *in situ* le film d'oxyde natif en milieu aqueux acide. Un saut de potentiel de  $E_{OCP}$  ( $\approx -150$  mV/ESH (-900 mV/Pt)) à un potentiel situé le domaine cathodique (-350 mV/ESH (-1100 mV/Pt)) a été effectué. A ce potentiel, la formation abondante de bulles d'hydrogène sur la surface affecte les mesures EC-STM. Les bulles de gaz s'accumulent entre pointe et surface, rendant difficile l'obtention d'images de bonne résolution.

La Figure 5.2 montre trois images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = -350$  mV/ESH (-1100 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Comme pour le film d'oxyde natif observé par STM *ex situ* (cf. 3.2.1), la topographie observée est caractérisée par une succession de marches et terrasses. Un profil de hauteur (cf. Figure 5.2 (d)) extrait de la Figure 5.2 (b) met en évidence la présence de trois niveaux topographiques (haut, intermédiaire et bas) sur les terrasses.

Les différences de hauteur mesurées entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires vont de 0,39 à 0,49 nm, celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) de 0,30 à 0,49

nm, et celles entre les niveaux hauts et bas de 0,66 à 0,85 nm. Ces valeurs (compilées dans le Tableau 5.1) sont très proches de celles mesurées par STM *ex situ* sur le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 3.4), suggérant l'absence de modifications topographiques dans ces conditions de polarisation.



**Figure 5.2 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = -350 \text{ mV/ESH}$  ( $-1100 \text{ mV/Pt}$ ) en milieu acide ( $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -450 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 52 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -500 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 72 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -500 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 53 \text{ min}$  ; **(d)** profil de hauteur sur les terrasses extrait de l'image (b)

Un zoom numérique présenté sur la Figure 5.2 (b) permet de révéler la morphologie nanogranulaire observée sur chacun des 3 niveaux sur les terrasses. La topographie observée

est très similaire à celle du film d'oxyde natif (*cf.* Figure 3.7 (a)). Les dimensions latérales des grains varient de 3,8 à 5,6 nm (*cf.* Tableau 5.1), et sont, compte tenu de la dispersion de la mesure, identiques à celles observées pour le film d'oxyde natif (*cf.* Tableau 3.4), suggérant qu'il n'y a pas de croissance ou rétrécissement latérale des grains d'oxyde dans le domaine cathodique.

Des dépressions sont identifiables au centre des terrasses. Sur les Figures 5.2 (a) et (c) qui sont obtenues dans deux expériences différentes, les profondeurs des dépressions mesurées sont de 0,82 à 1,05 et de 0,87 à 1,18 nm, respectivement. Selon notre mesure XPS, l'épaisseur équivalente du film d'oxyde natif formé sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) est d'environ 1,7 nm (*cf.* 3.1.3). Les valeurs des profondeurs, inférieures à 1,7 nm, indiquent donc qu'il y a des sites où une dissolution et/ou réduction locale du film d'oxyde natif a eu lieu dans le domaine cathodique sans qu'il y ait toutefois dissolution de l'alliage sous-jacent. L'absence de telles dépressions aux bords de marches suggère que la dissolution et/ou réduction locale y a été atténuée, voire bloquée, du fait d'un enrichissement local en chrome plus marqué.

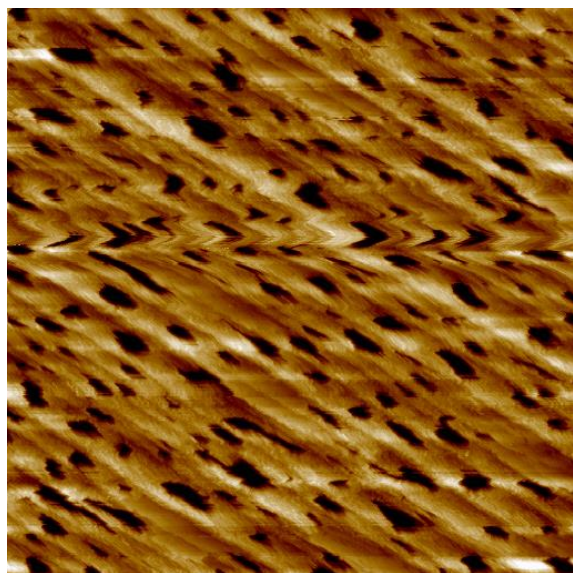
	Temps de polarisation	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)
		Haut-Intermédiaire	Intermédiaire-Bas	Haut-Bas	
$E_s = -350$ mV/ESH (Domaine cathodique)	72 min	$0,43 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,10$	$0,76 \pm 0,10$	$4,68 \pm 0,90$
$E_s = -140$ mV/ESH (Domaine pré-passif)	184 min	$0,94 \pm 0,13$	$0,85 \pm 0,15$	$1,68 \pm 0,26$	$8,63 \pm 1,54$
$E_s = +250$ mV/ESH (Domaine passif)	85 min	$0,67 \pm 0,13$	$0,72 \pm 0,15$	$1,45 \pm 0,32$	$5,44 \pm 1,61$
	133 min	$0,68 \pm 0,18$	$0,76 \pm 0,17$	$1,39 \pm 0,21$	$7,54 \pm 1,00$
$E_s = +500$ mV/ESH (Domaine passif)	108 min	$0,79 \pm 0,18$	$0,79 \pm 0,12$	$1,58 \pm 0,28$	$4,97 \pm 1,28$
	274 min	$0,61 \pm 0,10$	$0,51 \pm 0,13$	$1,05 \pm 0,17$	$7,82 \pm 2,00$
	449 min	$0,53 \pm 0,12$	$0,58 \pm 0,19$	$1,15 \pm 0,20$	$8,02 \pm 1,43$
$E_s = +750$ mV/ESH (Domaine passif)	62 min	$0,87 \pm 0,16$	$0,84 \pm 0,23$	$1,69 \pm 0,12$	$4,97 \pm 0,92$
	130 min	$0,61 \pm 0,09$	$0,51 \pm 0,12$	$1,08 \pm 0,18$	$8,29 \pm 1,96$
	295 min	$0,59 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,12$	$1,14 \pm 0,12$	$8,93 \pm 1,63$

**Tableau 5.1 :** Comparaison des caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques, tailles des grains) obtenue par STM *in situ* sur les films obtenus après polarisation de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différents potentiels dans les domaines cathodique, pré-passif et passif. (Afin de comparer les valeurs dans les domaines pré-passif et passif, seules les valeurs obtenues avec 10 min de pré-traitement cathodique sont compilées dans ce tableau.)

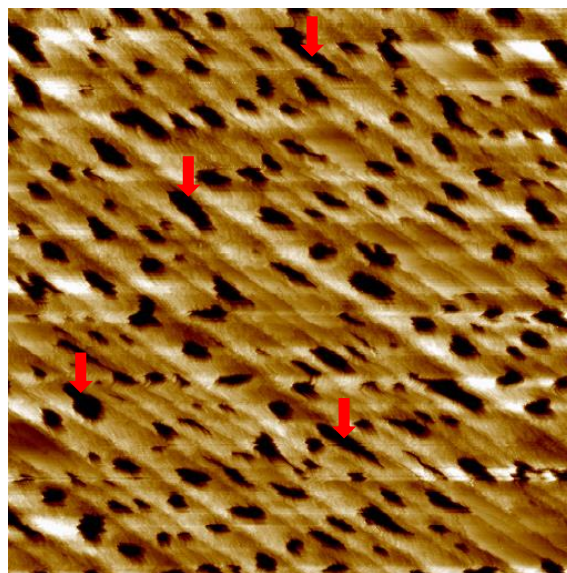
## 5.2. Morphologie *in situ* de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) polarisée dans le domaine pré-passif (Passivation de la surface à $E_s = -140$ mV/ESH (-890 mV/Pt))

Dans le cadre de l'étude des modifications structurales liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif, nous avons choisi d'étudier également par STM *in situ* les modifications topographiques induites par saut de potentiel dans le domaine pré-passif. Nous avons d'abord effectué un saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ,  $\approx -150$  mV/ESH (-900 mV/Pt)) à  $-350$  mV/ESH (-1100 mV/Pt). L'échantillon est maintenu à ce potentiel pendant 10 min, puis un saut de potentiel de  $-350$  mV/ESH (-1100 mV/Pt) à  $-140$  mV/ESH (-890 mV/Pt) dans le domaine pré-passif est réalisé.

La Figure 5.3 montre quatre images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = -140$  mV/ESH (-890 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ). Comme pour la surface couverte par le film d'oxyde natif observée par STM *ex situ* (cf. 3.2.1) et *in situ* (cf. 5.1), la topographie observée est caractérisée par une succession de marches et terrasses. Ceci indique que la polarisation anodique de la surface à l'état pré-passif ne modifie pas (ou peu) la topographie en marches et terrasses du substrat, comme observé *ex situ* dans le domaine passif.

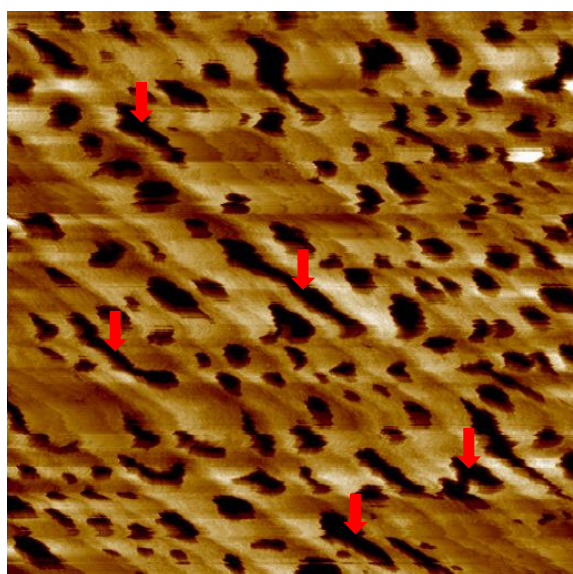


(a)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 42$  min

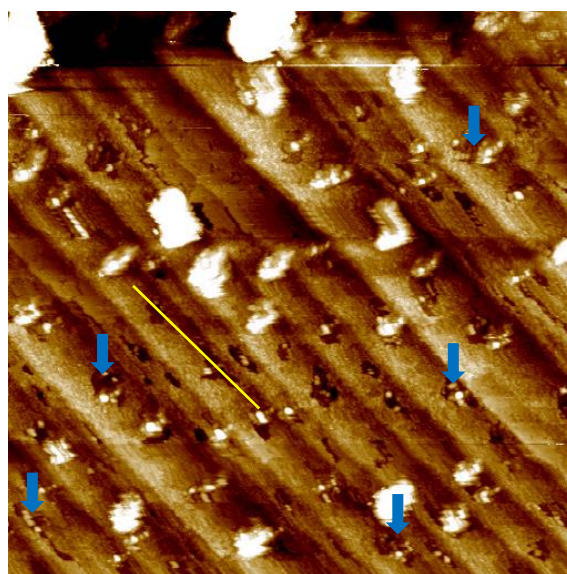


(b)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 56$  min

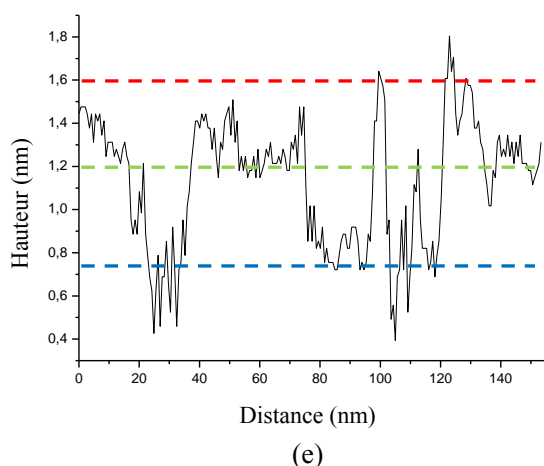




(c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 72 \text{ min}$



(d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 184 \text{ min}$



(e)

**Figure 5.3 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = -140 \text{ mV/ESH}$  ( $-890 \text{ mV/Pt}$ ) en milieu acide ( $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 42 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 56 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 72 \text{ min}$  ; **(d)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 184 \text{ min}$  ; **(e)** profil de hauteur sur les terrasses extrait de l'image (d)

Les Figures 5.3 (a) à (c) montrent une série de 3 images pour des temps de polarisation croissants (42, 56 et 72 min) de la même zone de la surface de l'échantillon. Des dépressions (marquées par les flèches rouges) sont identifiables au centre des terrasses. Elles s'élargissent et coalescent pour former des dépressions élargies. Les dimensions (longueur, largeur, profondeur) des dépressions mesurées sur les Figures 5.3 (a) à (c) sont compilées dans le Tableau 5.2. L'augmentation des dimensions mesurées confirme l'agrandissement des dépressions. L'épaisseur équivalente du film d'oxyde natif formé sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) étant d'environ  $1,7 \text{ nm}$  (*cf.* 3.1.3), les valeurs des profondeurs

mesurées, systématiquement supérieures à 1,7 nm, mettent en évidence la dissolution locale sur les terrasses du substrat non seulement du film d'oxyde natif mais aussi de l'alliage sous-jacent au début de la formation du film passif. Ainsi, alors que seul le film d'oxyde se dissout localement dans le domaine cathodique, la dissolution de l'alliage sous-jacent devient marquée dans le domaine pré-passif du fait de la surtension anodique. Par ailleurs, nous remarquons l'absence de dépressions aux bords de marches qui suggère que la dissolution locale de l'alliage y a été atténuée, voire bloquée, comme observé pour les films passifs par STM *ex situ* (cf. 4.3) et dans le domaine cathodique (cf. 5.1). Ceci confirme la résistance à la corrosion plus élevée sur ces sites, très probablement du fait d'un enrichissement initial plus marqué en oxyde de chrome.

Temps de polarisation	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Profondeur (nm)
42 min	29,1 ± 10,7	9,5 ± 2,4	2,72 ± 0,50
56 min	38,8 ± 17,4	15,4 ± 4,3	3,29 ± 0,43
72 min	65,9 ± 31,8	22,4 ± 8,7	3,59 ± 0,66

**Tableau 5.2 :** Comparaison des dimensions (longueur, largeur, profondeur) des dépressions obtenue sur les Figures 5.3 (a) à (c).

La Figure 5.3 (d) montre une image après un temps de polarisation plus long (184 min) sur une autre zone de la surface. Nous trouvons que la fraction des dépressions (correspondant majoritairement aux niveaux bas) a beaucoup diminué par rapport aux images obtenues pour des temps de polarisation plus courts (cf. Figures 5.3 (a) à (c)). Un profil de hauteur (cf. Figure 5.3 (e)) extrait de la Figure 5.3 (d) met en évidence la présence des trois niveaux topographiques habituels sur les terrasses. Les différences de hauteur mesurées entre les niveaux clairs (hauts) et intermédiaires vont de 0,82 à 1,08 nm, celles entre les niveaux intermédiaires et sombres (bas) de 0,72 à 1,02 nm, et celles entre les niveaux hauts et bas de 1,48 à 2,00 nm (cf. Tableau 5.1). Ces valeurs sont nettement plus élevées que celles mesurées sur le film d'oxyde natif observé par STM *ex situ* (cf. 3.2.1) et *in situ* (cf. 5.1), confirmant les modifications topographiques de la surface liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

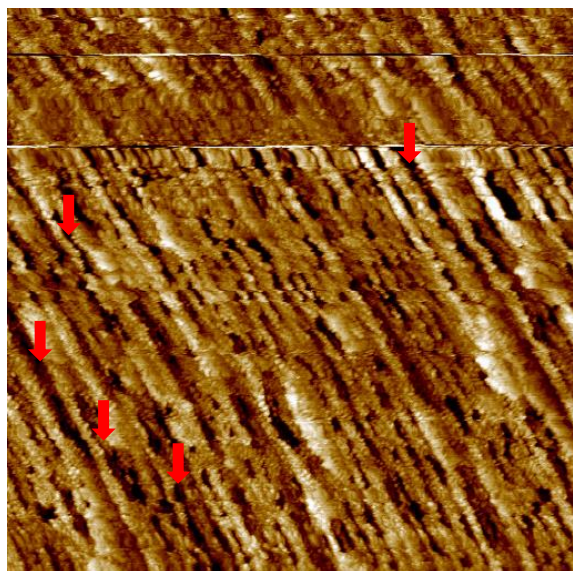
De plus, des structures similaires à celles observées pour les films passifs par STM *ex situ* (cf. 4.3) sont identifiables dans presque toutes les dépressions situées sur les terrasses (cf.

Figure 5.3 (d)). Ces structures (marquées par les flèches bleues) ont tendance à combler les dépressions et rendre ainsi les terrasses plus homogènes. Elles présentent un caractère nanogranulaire et leurs dimensions latérales varient de 7,1 à 10,2 nm (*cf.* Tableau 5.1), ce qui est plus élevée que pour les grains sur le film d'oxyde natif observé par STM *ex situ* (*cf.* 3.2.1) et *in situ* (*cf.* 5.1). La formation de ces structures apparaît liée à une passivation plus tardive de la surface, là où la dissolution locale de la surface initiale aurait été plus prononcée du fait de conditions transitoires favorisant la dissolution de l'alliage.

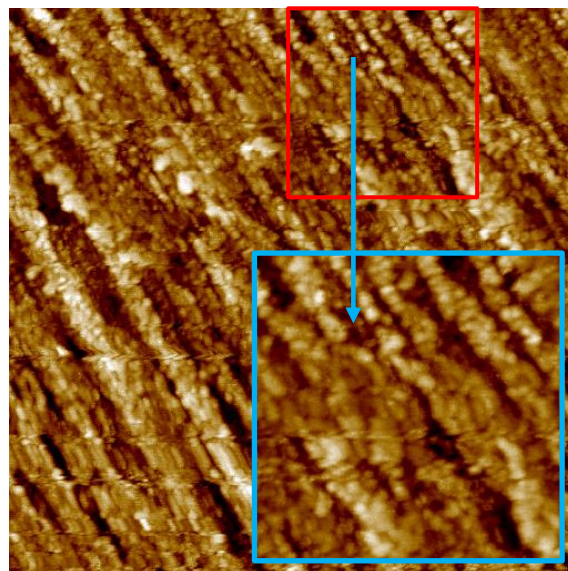
### 5.3. Morphologie *in situ* de la surface de l'alliage FeCrNiMo(100) polarisée dans le domaine passif

#### 5.3.1. Passivation de la surface à $E_s = +250$ mV/ESH (-500 mV/Pt)

La Figure 5.4 montre six images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) polarisée à  $E_s = +250$  mV/ESH (-500 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pour des temps croissants. L'échantillon a été maintenu à -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) pendant 10 min avant le saut de potentiel dans le domaine passif (+250 mV/ESH).

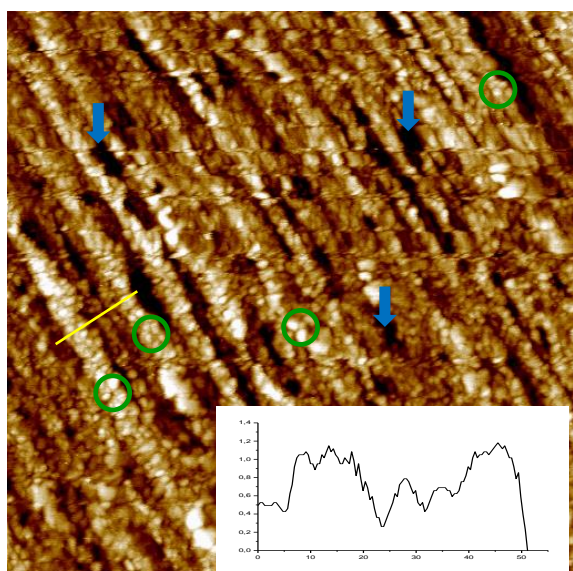


(a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 24 \text{ min}$

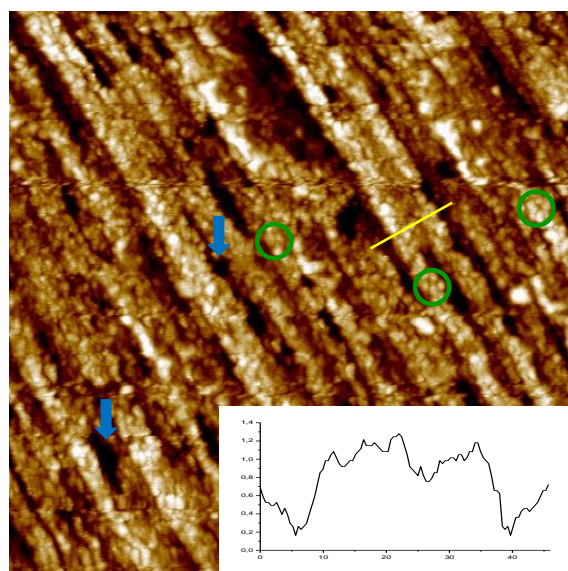


(b)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 55 \text{ min}$

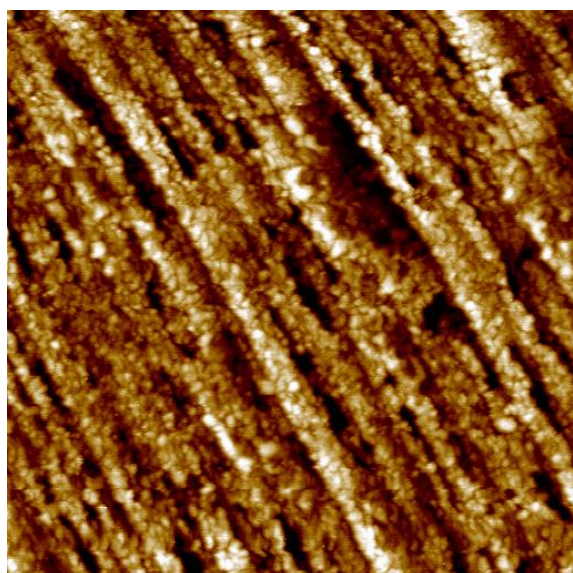




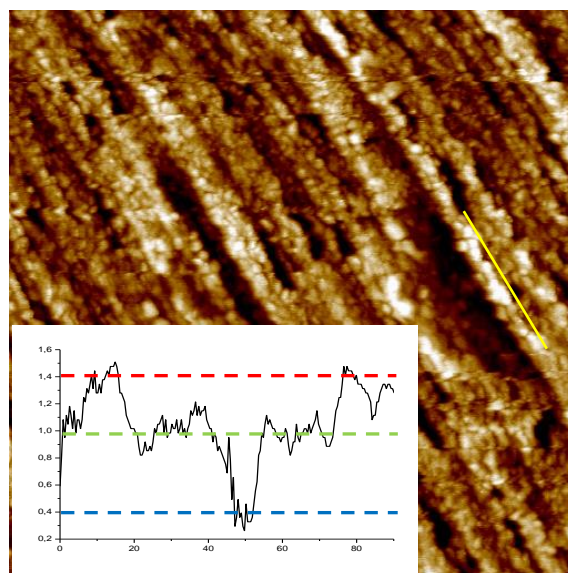
(c)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 85 \text{ min}$



(d)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 133 \text{ min}$



(e)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 143 \text{ min}$



(f)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 152 \text{ min}$

**Figure 5.4 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +250 \text{ mV/ESH}$  (-500 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -50 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 24 \text{ min}$  ; **(b)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -150 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 55 \text{ min}$  ; **(c)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 85 \text{ min}$  ; **(d)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 133 \text{ min}$  ; **(e)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 143 \text{ min}$  ; **(f)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 152 \text{ min}$

La topographie en marches et terrasses du substrat est identifiée dès la première image enregistrée (*cf.* Figure 5.4 (a)). Ceci indique que, comme observé dans le domaine pré-passif (*cf.* 5.2), la polarisation anodique dans le domaine passif ne détruit pas la topographie en marches et terrasses du substrat après un pré-traitement cathodique court ( $\approx 10 \text{ min}$ ).

Sur la Figure 5.4 (a), des dépressions allongées suivant la direction des terrasses



(marquées par les flèches rouges) sont identifiables suggérant une dissolution locale sur les terrasses. Les longueurs de ces dépressions peuvent atteindre jusqu'à 119 nm et leurs profondeurs varient entre 0,95 et 2,13 nm. Les valeurs des profondeurs sont plus faibles que celles mesurées dans le domaine pré-passif (*cf.* Tableau 5.2), suggérant une dissolution transitoire moins prononcée du fait d'une passivation plus rapide de la surface. Comme observé dans le domaine pré-passif (*cf.* Figure 5.3), ces dépressions sont toujours limitées au centre des terrasses. Un zoom numérique présenté sur la Figure 5.4 (b) permet de révéler la morphologie nanogranulaire du film passif.

Les Figures 5.4 (c) à (f) montrent une série de 4 images enregistrées sur la même zone de l'échantillon pour des temps croissants (85, 133, 143 et 152 min). Les profils de hauteur, extraits des Figures 5.4 (c) et (d) et traversant deux bords de marche, mettent en évidence une croissance sur les niveaux bas et/ou intermédiaires au centre des terrasses. Cette croissance a tendance à combler les dépressions entre les bords des marches pendant le vieillissement à l'état passif. En conséquence, les dépressions longues, typiques des Figures 5.4 (a) et (b), sont séparées en dépressions plus courtes situées au centre des terrasses (marquées par les flèches bleues) similaires à celles observées par STM *ex situ* (*cf.* 4.3).

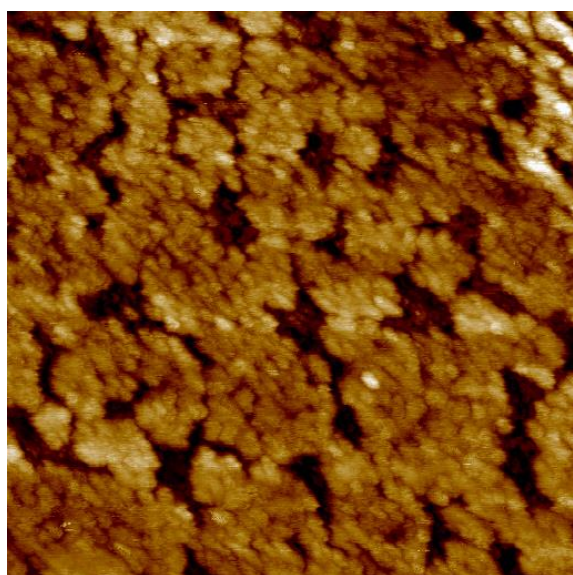
Sur les Figures 5.4 (c) et (d), les dimensions latérales des grains varient de 3,6 à 6,9 nm et de 6,3 à 8,3 nm, respectivement (*cf.* Tableau 5.1). Ceci indique la croissance des grains après polarisation de la surface dans le domaine passif. La formation de grappes de grains (marquées par des cercles verts sur les Figures) est observée sur ces images, suggérant qu'avec le temps les grains coalescent entre eux pour former des agrégats et/ou des grains de taille plus importante. Les différences de hauteurs mesurées entre les 3 niveaux topographiques sur les Figures 5.4 (c) et (d) tendent à diminuer par rapport à celles mesurées sur la Figure 5.3 (d) correspondant 184 min de polarisation dans le domaine pré-passif (*cf.* Tableau 5.1), suggérant que la surface passivée formée dans le domaine passif est plus homogène que celle formée dans le domaine pré-passif du fait de la passivation plus rapide.

Après  $\approx 150$  min de polarisation (*cf.* Figure 5.4 (e) et (f)), la plupart des dépressions entre bords de marche sont comblées et des dépressions étroites et courtes subsistent au centre des terrasses.

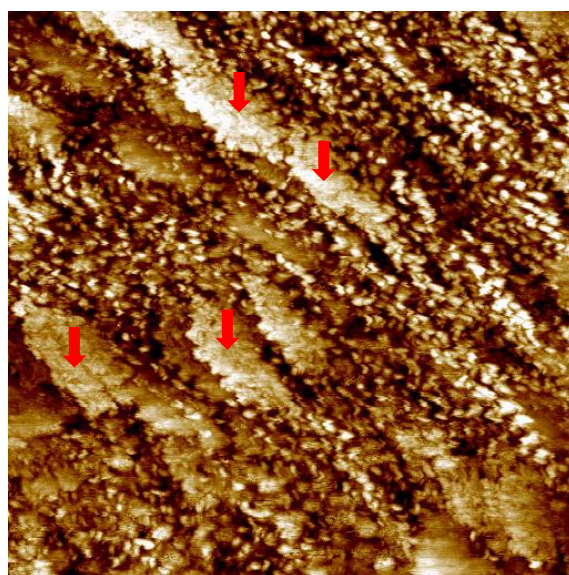
Pour ce potentiel de passivation, nous avons également étudié l'effet d'un temps plus

long de polarisation dans le domaine cathodique. Nous avons d'abord effectué un saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ,  $\approx -150$  mV/ESH (-900 mV/Pt)) à -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) et maintenu ce potentiel pendant 104 min, puis un saut de potentiel de -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) à +250 mV/ESH (-500 mV/Pt) dans le domaine passif est réalisé.

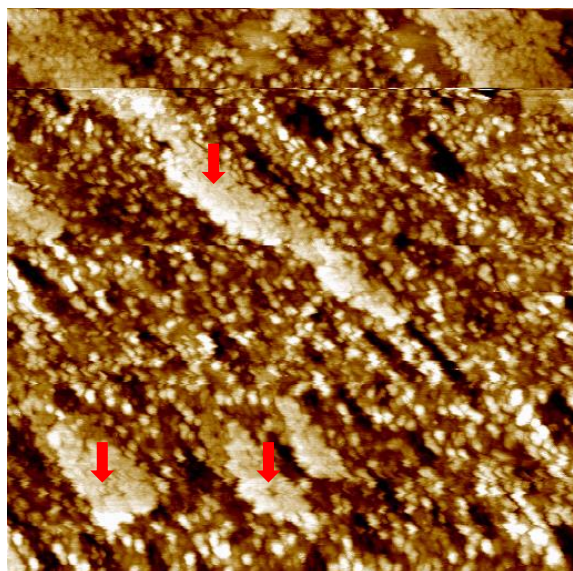
La Figure 5.5 montre six images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +250$  mV/ESH (-500 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pour des temps de polarisation croissants.



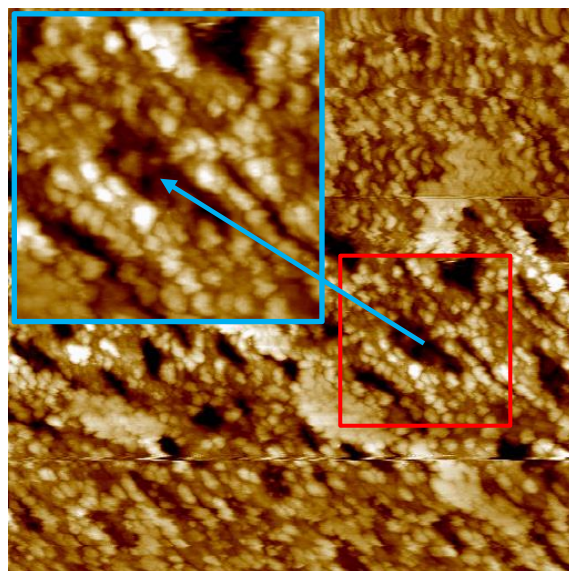
(a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 10 \text{ min}$



(b)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 35 \text{ min}$

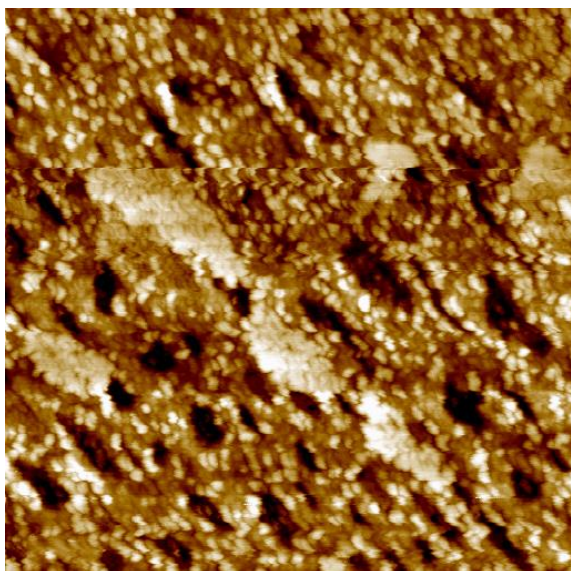


(c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 47 \text{ min}$

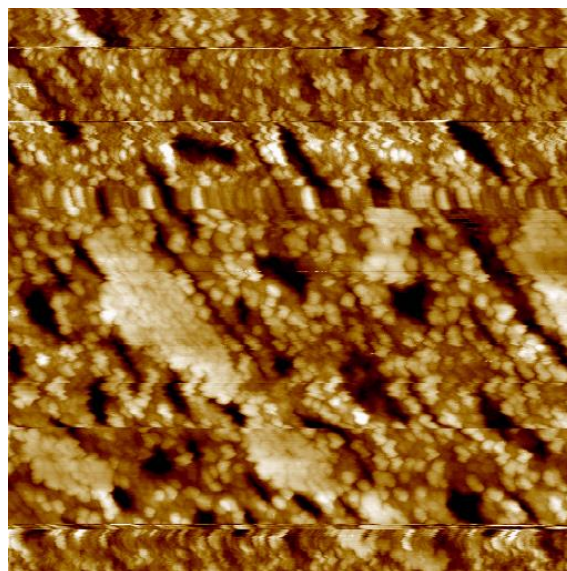


(d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 80 \text{ min}$





(e)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 92 \text{ min}$



(f)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 103 \text{ min}$

**Figure 5.5 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +250 \text{ mV/ESH}$  (-500 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 10 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = +50 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 35 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = 0 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 47 \text{ min}$  ; **(d)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 7 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = 0 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 80 \text{ min}$  ; **(e)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 6 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = 0 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 92 \text{ min}$  ; **(f)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 7 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = 0 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 103 \text{ min}$

L'analyse des images révèle deux types de topographie différents. En effet l'image (a), obtenue dans une région qui correspond à une terrasse large (absence de bord de marche), est très similaire à celle observée pour le film passif par STM *ex situ* (cf. Figure 4.12 (c)). Par contre, les images (b) à (f), obtenues dans une région où la surface correspond à une succession de terrasses étroites, révèlent une topographie différente de celle observée *ex situ* et *in situ* après une polarisation cathodique courte.

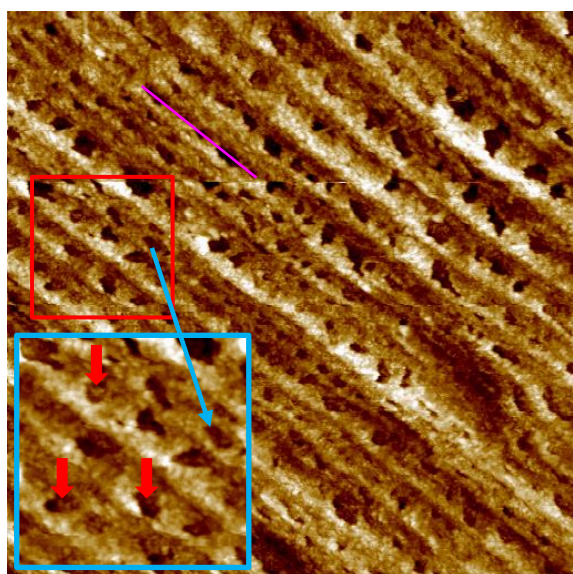
Pour les temps de passivation courts ( $< 60 \text{ min}$ ), la topographie en marches et terrasses n'est plus évidente (cf. Figure 5.5 (b) et (c)). Ceci suggère la destruction de la topographie en marches et terrasses du substrat induite par traitement cathodique prolongé (104 min). En fait, ce phénomène a déjà été observé par certains auteurs qui ont montré que les conditions de traitement cathodique nécessaires à la réduction de l'oxyde natif sur le chrome pur induisent la destruction de la topographie en marches et terrasses du substrat [Maurice, 1994]. D'autres auteurs ont montré que la réduction cathodique de l'oxyde natif (un mélange d'oxydes de Fe et de Cr) en milieu acide est incomplète sur l'acier inoxydable [Oblonsky, 1998 ; Schmuki, 1998], puisque l'oxyde de Cr est très stable. Des îlots (marqués par les flèches rouges sur les

Figures 5.5 (b) et (c)) pourraient correspondre aux zones riches en oxyde de Cr insoluble dans ces conditions de polarisation.

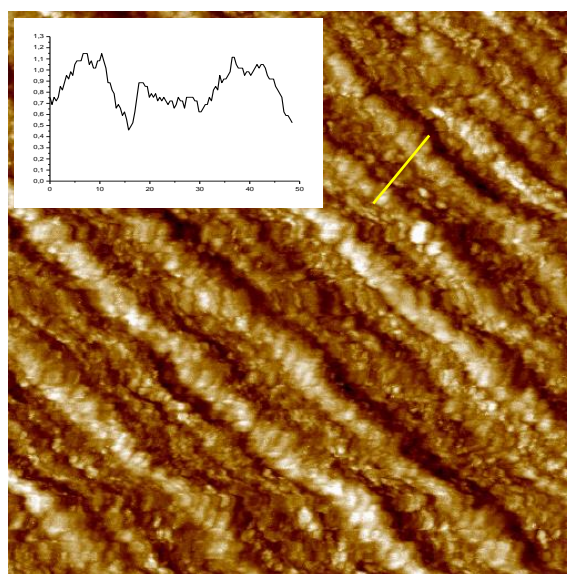
Après polarisation plus longue dans le domaine passif, des terrasses et des dépressions au centre des terrasses deviennent plus évidentes sur les images (*cf.* Figure 5.5 (d) à (f)). Un zoom numérique présenté sur la Figure 5.5 (d) permet de révéler clairement la morphologie nanogranulaire. Les dimensions latérales des grains dans cette image varient de 8,1 à 11,7 nm. Après 103 min de polarisation (*cf.* Figure 5.5 (f)), les dimensions latérales des grains mesurées varient de 10,9 à 14,2 nm. Ceci suggère une croissance latérale des grains générée par le vieillissement à l'état passif. Comme pour celles mesurées par STM *in situ* dans le domaine pré-passif (*cf.* 5.2), ces valeurs sont nettement plus élevées que celles mesurées sur le film d'oxyde natif observé par STM *ex situ* (*cf.* 3.2.1) et *in situ* (*cf.* 5.1), confirmant les modifications morphologiques de la surface liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif.

### 5.3.2. Passivation de la surface à $E_s = +500$ mV/ESH (-250 mV/Pt)

La Figure 5.6 montre quatre images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) polarisée à  $E_s = +500$  mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pour des temps croissants. L'échantillon a été maintenu à -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) pendant 10 min avant le saut de potentiel dans le domaine passif (+500 mV/ESH).

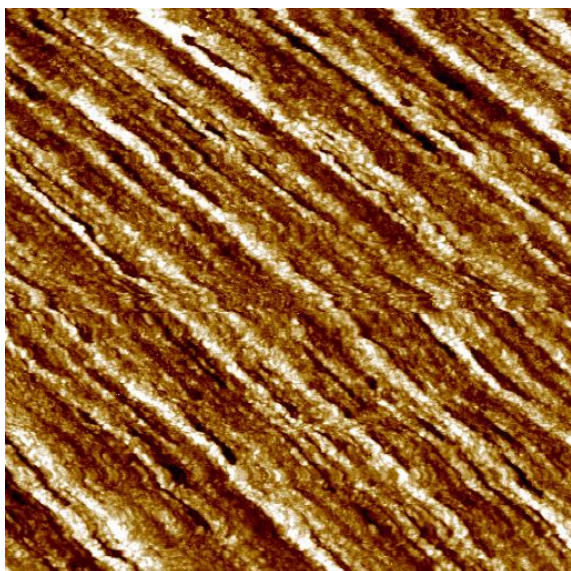


(a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 108 \text{ min}$

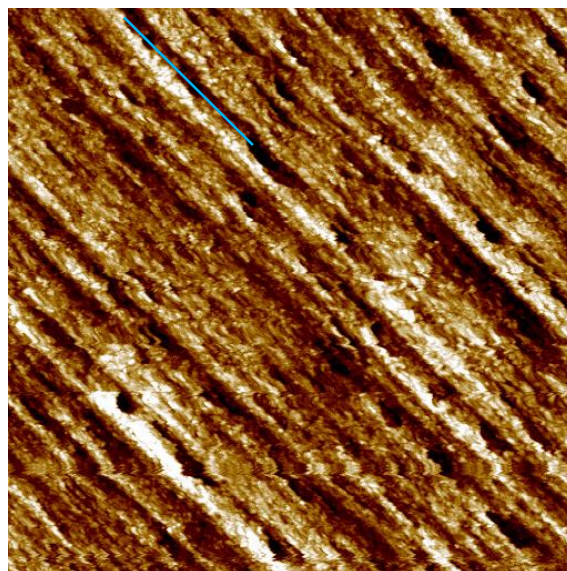


(b)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 253 \text{ min}$

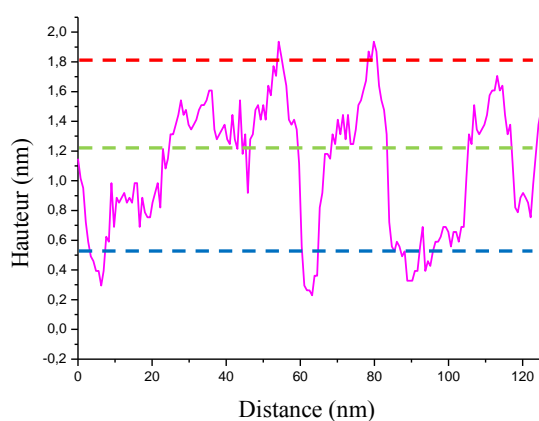




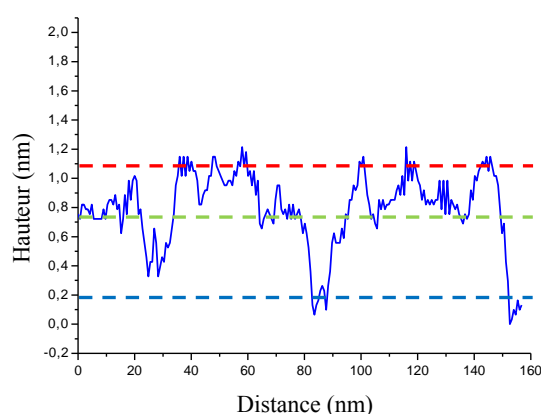
(c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 274 \text{ min}$



(d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 449 \text{ min}$



(e)



(f)

**Figure 5.6 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +500 \text{ mV/ESH}$  (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -100 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 108 \text{ min}$  ; **(b)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 253 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 274 \text{ min}$  ; **(d)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 449 \text{ min}$  ; **(e)** profil de hauteur extrait de l'image (a) ; **(f)** profil de hauteur extrait de l'image (d)

La topographie en marches et terrasses du substrat est identifiée sur toutes les images. Ceci indique que, comme observé dans les domaines pré-passif (*cf.* 5.2) et passif (+250 mV/ESH) (*cf.* 5.3.1), la polarisation anodique à plus haut potentiel dans le domaine passif ne détruit pas la topographie en marches et terrasses du substrat après un pré-traitement cathodique court ( $\approx 10 \text{ min}$ ).

Il est à noter que ce potentiel de passivation (+500 mV/ESH) est celui utilisé pour produire les films passifs analysés par STM *ex situ* (*cf.* 4.3.1). En conséquence, les mesures

par STM *in situ* confirment la topographie observée *ex situ* sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) passivée : une succession de marches et terrasses, la présence des 3 niveaux topographiques sur les terrasses et la morphologie nanogranulaire sur chacun de ces niveaux, des dépressions situées au centre des terrasses et leur absence aux bords de marches (*cf.* Figure 5.6 (a)).

Un zoom numérique présenté sur la Figure 5.6 (a) permet de révéler la morphologie nanogranulaire du film passif ainsi que des structures dans les dépressions (marquées par les flèches rouges) qui ont tendance à combler les dépressions. Un profil de hauteur présenté dans la Figure 5.6 (b) et traversant deux bords de marche met en évidence des dépressions peu marquées au centre des terrasses. Ce type de profil confirme qu'une croissance sur les niveaux bas et/ou intermédiaires a tendance à combler les dépressions initialement formées entre les bords des marches pendant le vieillissement à l'état passif, comme observé par STM *in situ* à +250 mV/ESH (*cf.* Figure 5.4 (c) et (d)).

Sur les Figures 5.6 (a), (c) et (d) (correspondant à 108, 274 et 449 min de passivation, respectivement), les dimensions latérales des grains sont respectivement de 4,0 à 6,6 nm, de 6,6 à 10,6 nm et de 6,8 à 9,7 nm (*cf.* Tableau 5.1). Ceci confirme la croissance des grains après polarisation de la surface dans le domaine passif pour le potentiel de passivation de +250 mV/ESH (*cf.* 5.3.1). Cette croissance est marquée jusqu'à 274 min de passivation mais moins marquée après.

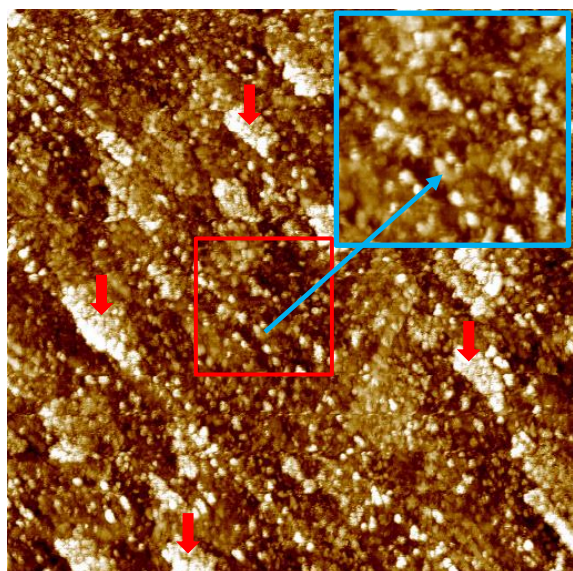
Les différences de hauteurs mesurées entre les 3 niveaux topographiques sur les terrasses des Figures 5.6 (c) et (d) sont plus faibles que celles mesurées sur la Figure 5.6 (a) (*cf.* Tableau 5.1), confirmant que la surface formée dans le domaine passif devient plus homogène après vieillissement à l'état passif. Les profils de hauteurs (*cf.* Figures 5.6 (e) et (f)) extraits des Figures 5.6 (a) et (d) sur les terrasses mettent en évidence cette tendance (l'échelle de l'axe Y est la même pour les deux profils).

Comme pour le potentiel de passivation plus bas (+250 mV/ESH) (*cf.* 5.3.1), nous avons également étudié l'effet d'un temps de polarisation plus long dans le domaine cathodique. Nous avons d'abord effectué un saut de potentiel du potentiel de circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ,  $\approx$  -150 mV/ESH (-900 mV/Pt)) à -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) et maintenu ce potentiel pendant 61 min, puis un saut de potentiel de -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) à +500 mV/ESH (-250 mV/Pt)

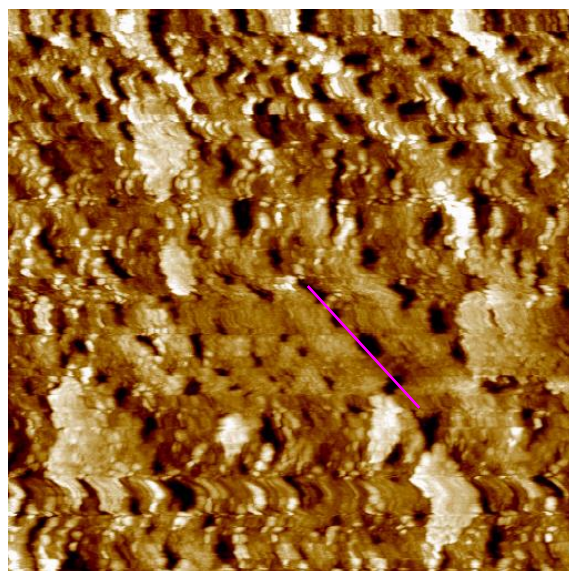


situé au centre du domaine passif est réalisé.

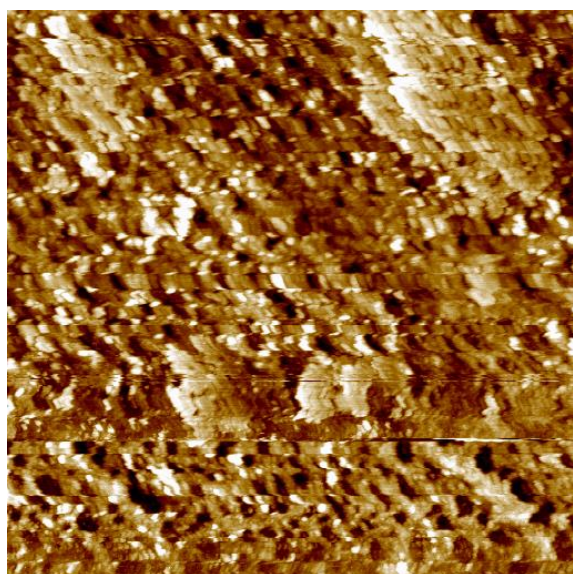
La Figure 5.7 montre quatre images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +500$  mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pour des temps de polarisation croissants.



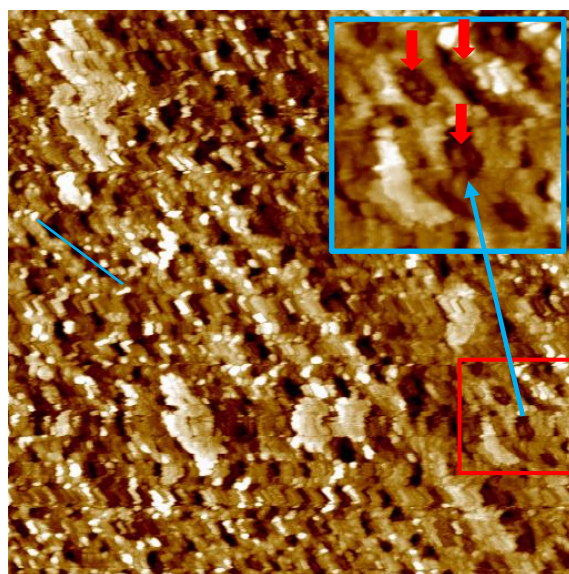
(a)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 34$  min



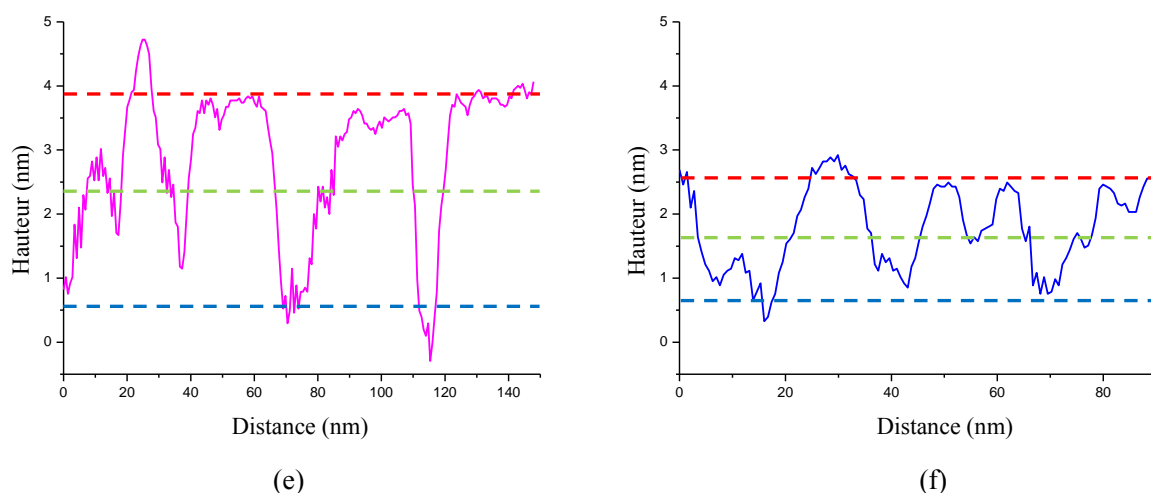
(b)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 211$  min



(c)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 256$  min



(d)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>,  $t = 262$  min



**Figure 5.7 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +500$  mV/ESH (-250 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -350 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 34 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 211 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 256 \text{ min}$  ; **(d)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 4 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 262 \text{ min}$  ; **(e)** profil de hauteur extrait de l'image (b) ; **(f)** profil de hauteur extrait de l'image (d)

Pour le temps de passivation court (34 min), la topographie en marches et terrasses n'est plus évidente (*cf.* Figure 5.7 (a)). Ceci indique la destruction de la topographie en marches et terrasses du substrat induite par traitement cathodique prolongé (61 min), confirmant ce qu'on a déjà observé après passivation à +250 mV/ESH (*cf.* 5.3.1). Des îlots (marqués par les flèches rouges sur la Figure 5.7 (a)), observés aussi à +250 mV/ESH (*cf.* 5.3.1), pourraient correspondre aux oxydes riches en Cr et insolubles.

Après polarisation plus longue dans le domaine passif, des terrasses et des dépressions au centre des terrasses deviennent plus évidentes sur les images (*cf.* Figure 5.7 (b) à (d)). Les zooms numériques présentés sur les Figure 5.7 (a) et (d) (correspondant à 34 et 262 min de passivation, respectivement) révèlent clairement la morphologie nanogranulaire. Sur les Figures 5.7 (a) et (d), les dimensions latérales des grains varient de 3,9 à 5,7 nm et de 6,9 à 9,7 nm, respectivement. Ceci confirme la croissance des grains après vieillissement à l'état passif. De plus, le zoom numérique présenté sur la Figure 5.7 (d) permet de révéler des structures dans les dépressions (marquées par les flèches rouges) qui ont tendance à combler les dépressions.

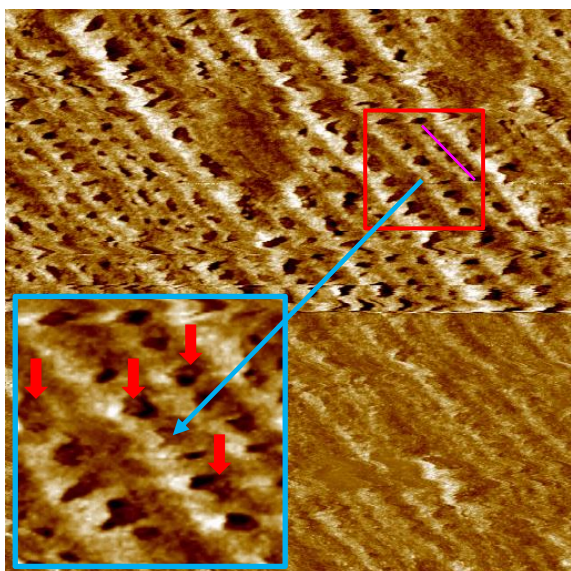
Les différences de hauteurs mesurées entre les 3 niveaux topographiques sur les terrasses de la Figure 5.7 (d) sont plus faibles que celles mesurées sur la Figure 5.7 (b), confirmant que



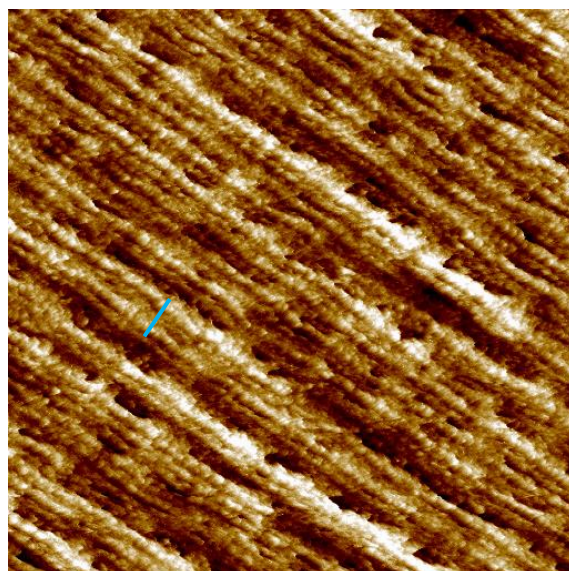
la surface formée dans le domaine passif devient plus homogène après vieillissement à l'état passif. Les profils de hauteurs (*cf.* Figures 5.7 (e) et (f)) extraits des Figures 5.7 (b) et (d) sur les terrasses mettent en évidence cette tendance (l'échelle de l'axe Y est la même pour les deux profils).

### 5.3.3. Passivation de la surface à $E_s = +750$ mV/ESH (0 mV/Pt)

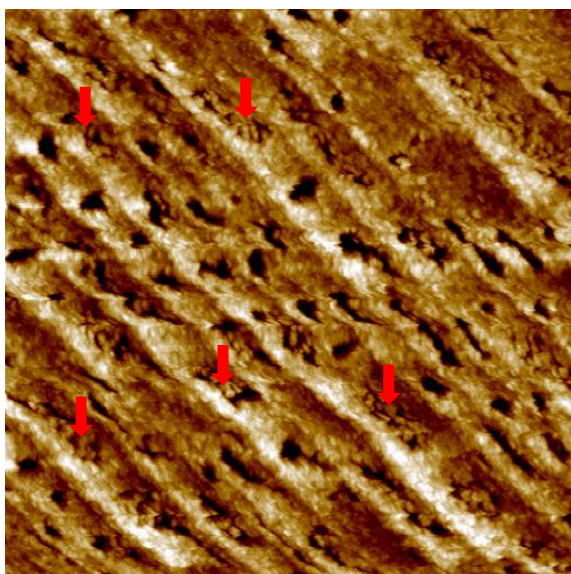
La Figure 5.8 montre quatre images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) polarisée à  $E_s = +750$  mV/ESH (0 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) pour des temps croissants. L'échantillon a été maintenu à -350 mV/ESH (-1100 mV/Pt) pendant 10 min avant le saut de potentiel dans le domaine passif (+750 mV/ESH).



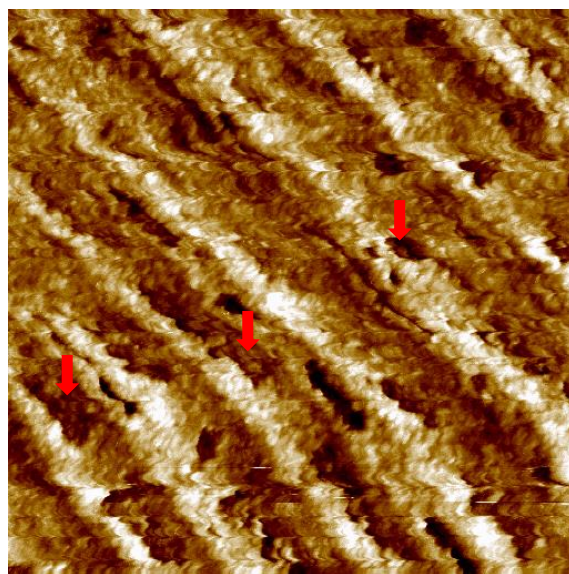
(a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 62 \text{ min}$



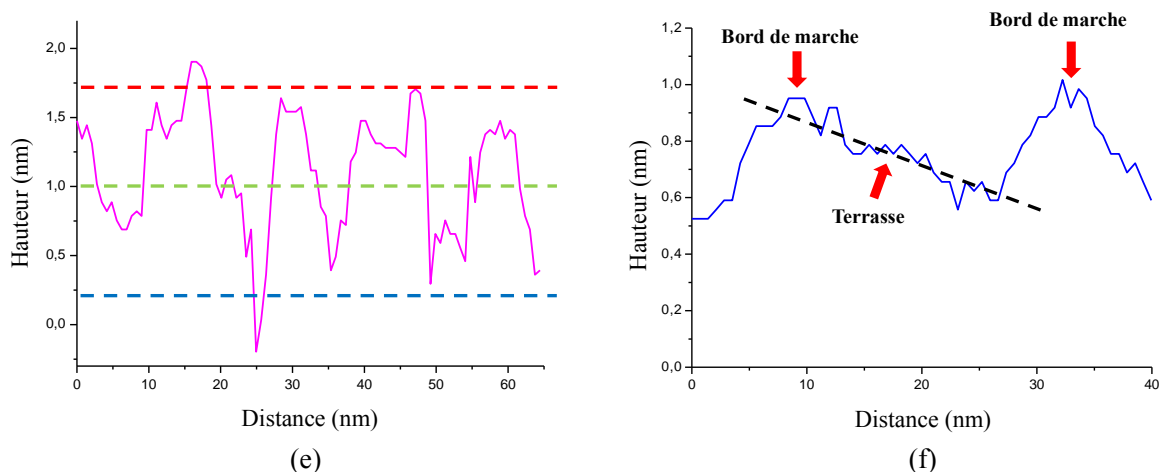
(b)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 130 \text{ min}$



(c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 174 \text{ min}$



(d)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $t = 198 \text{ min}$



**Figure 5.8 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +750$  mV/ESH (0 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $H_2SO_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 3 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250$  mV/ESH,  $t = 62 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 1,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -150$  mV/ESH,  $t = 130 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250$  mV/ESH,  $t = 174 \text{ min}$  ; **(d)**  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -150$  mV/ESH,  $t = 198 \text{ min}$  ; **(e)** profil de hauteur extrait de l'image (a) ; **(f)** profil de hauteur extrait de l'image (b)

La topographie en marches et terrasses du substrat est identifiée sur toutes les images. Ceci indique que, comme observé dans les domaines pré-passif (*cf.* 5.2) et passif (+250 mV et +500 mV/ESH) (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2), la polarisation anodique à plus haut potentiel dans le domaine passif ne détruit pas la topographie en marches et terrasses du substrat après un pré-traitement cathodique court ( $\approx 10 \text{ min}$ ). Des dépressions de petite taille, séparées et situées au centre des terrasses sont identifiables dès la première image enregistrée (*cf.* Figure 5.8 (a)) correspondant à 62 min de passivation.

Un zoom numérique présenté sur la Figure 5.8 (a) permet de révéler la morphologie nanogranulaire du film passif ainsi que des structures dans les dépressions (marquées par les flèches rouges) qui ont tendance à combler les dépressions.

Un profil de hauteur (*cf.* Figure 5.8 (f)) extrait de la Figure 5.8 (b) et traversant deux bords de marche met en évidence la topographie au centre des terrasses et confirme le comblement des dépressions entre les bords des marches lors du vieillissement à l'état passif, comme observé par STM *in situ* à +250 mV et +500 mV/ESH (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2).

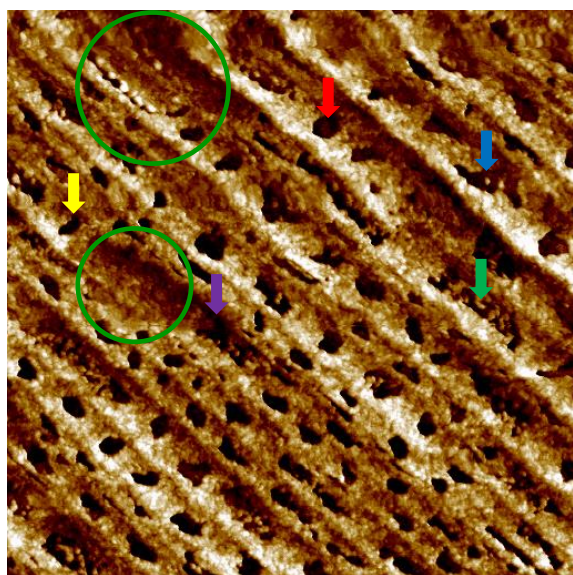
Sur les Figures 5.8 (a) et (b) (correspondant à 62 et 130 min de passivation, respectivement), les dimensions latérales des grains varient de 4,1 à 5,9 nm et de 6,6 à 10,5 nm, respectivement (*cf.* Tableau 5.1). Ceci confirme la croissance des grains après polarisation



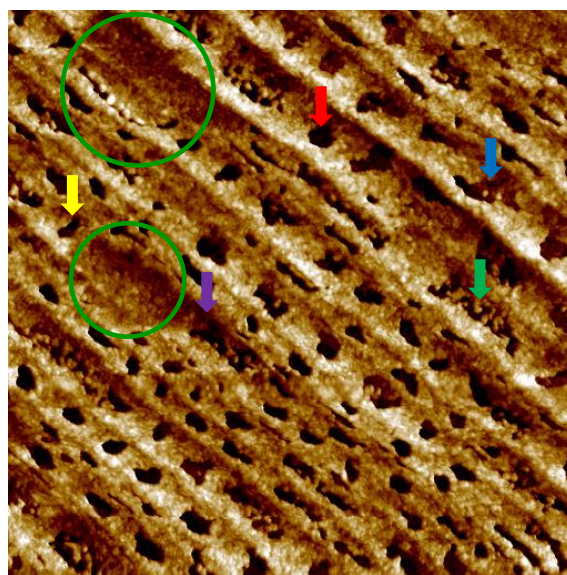
de la surface dans le domaine passif. Les différences de hauteurs mesurées entre les 3 niveaux topographiques sur les terrasses de la Figure 5.8 (b) sont plus faibles que celles mesurées sur la Figure 5.8 (a) (*cf.* Tableau 5.1), confirmant que la surface formée dans le domaine passif devient plus homogène après vieillissement à l'état passif, comme cela a été observé pour les potentiels de passivation plus bas (+250 mV, +500 mV/ESH) (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2).

De plus, les Figures 5.8 (c) et (d) permettent de révéler des structures dans les dépressions (marquées par les flèches rouges) qui ont tendance à combler ces dépressions, comme cela a été observé dans le domaines pré-passif (*cf.* 5.2) et passif (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2).

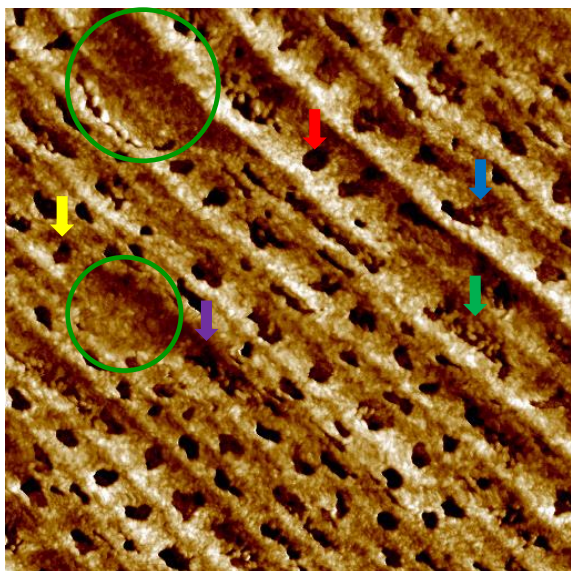
La Figure 5.9 montre quatre images après des temps de passivation plus longs (correspondant à 295, 301, 308 et 320 min de passivation). Nous trouvons que la topographie évolue très peu en fonction du temps, indiquant que la surface passivée est stable après vieillissement prolongé (> 5 heures).



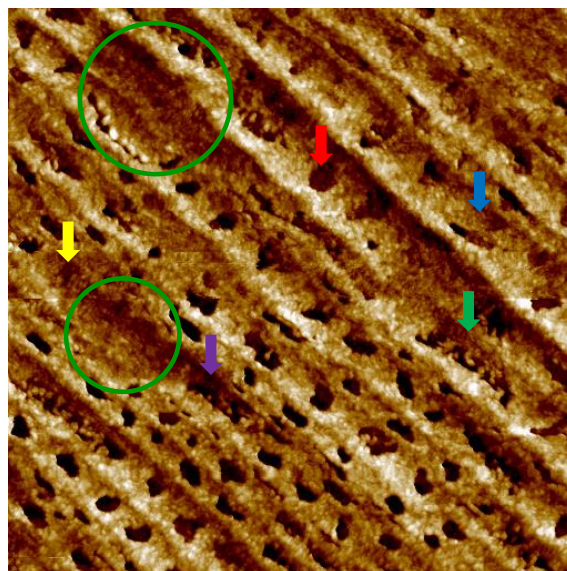
(a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 295 \text{ min}$



(b)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 301 \text{ min}$



(c)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 308 \text{ min}$



(d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $t = 320 \text{ min}$

**Figure 5.9 :** Images EC-STM topographiques de la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à  $E_s = +750 \text{ mV/ESH}$  (0 mV/Pt) en milieu acide (0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : **(a)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 295 \text{ min}$  ; **(b)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 301 \text{ min}$  ; **(c)**  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 308 \text{ min}$  ; **(d)**  $500 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta Z = 2,5 \text{ nm}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $E_t = -250 \text{ mV/ESH}$ ,  $t = 320 \text{ min}$

Les dimensions latérales des grains ainsi que les différences de hauteurs mesurées entre les trois niveaux topographiques sur les terrasses de la Figure 5.9 (a) sont proches de celles mesurées de la Figure 5.8 (b) correspondant à 130 min de passivation (*cf.* Tableau 5.1).

Sur ces images, nous remarquons des structures dans les dépressions (marquées par les flèches de couleur) qui ont tendance à combler les dépressions, comme cela a été observé à plus bas potentiel dans les domaines pré-passif (*cf.* 5.2) et passif (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2). Sur certains endroits (marqués par les flèches jaune et bleue), des dépressions ont été totalement comblées, seuls les contours des dépressions restent identifiables. Ceci confirme nos observations par STM *ex situ* sur les films passif (*cf.* 4.3.1.1). Dans ces images, nous pouvons aussi remarquer des endroits sans dépressions (marqués par des cercles verts).

#### 5.4. Comparaison de la morphologie *in situ* des couches passives formées sur l'alliage FeCrNi(100) et l'alliage FeCrNiMo(100)

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats STM *in situ* des modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) des surfaces Fe-18Cr-13Ni(100) et Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100). L'effet du potentiel de polarisation ainsi

que l'effet du temps de vieillissement sur la nanostructure du film seront discutés en comparant les différents films formés.

Le Tableau 5.3 rappelle les caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques, tailles des grains) obtenues par STM *in situ* sur les films obtenus après polarisation de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différents potentiels dans les domaines pré-passif et passif [Massoud, 2013].

	Temps de polarisation	Différences de hauteur (nm)			Taille des grains (nm)
		Haut-Intermédiaire	Intermédiaire-Bas	Haut-Bas	
E <sub>s</sub> = -60 mV/ESH (Domaine pré-passif)	59 ~ 119 min	0,45 ± 0,04	1,29 ± 0,16	2,18 ± 0,21	5,9 ± 0,6
E <sub>s</sub> = +350 mV/ESH (Domaine passif)	94 min	0,99 ± 0,14	0,68 ± 0,18	1,73 ± 0,22	9,1 ± 1,3
E <sub>s</sub> = +500 mV/ESH (Domaine passif)	175 min	1,09 ± 0,23	0,64 ± 0,15	1,97 ± 0,20	9,6 ± 1,7
	257 min	1,69 ± 0,32	1,45 ± 0,41	3,64 ± 0,55	11,2 ± 2,4
E <sub>s</sub> = +700 mV/ESH (Domaine passif)	146 min	1,19 ± 0,19	0,69 ± 0,09	2,01 ± 0,21	10,3 ± 2,2

**Tableau 5.3 :** Caractéristiques morphologiques (différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques, tailles des grains) obtenue par STM *in situ* sur les films obtenus après polarisation de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) en milieu acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différents potentiels dans les domaines pré-passif et passif [Massoud, 2013].

Massoud *et al.* ont conclu de leurs mesures STM *in situ* que la polarisation de la surface Fe-18Cr-13Ni(100) dans les domaines pré-passif ou passif au-delà du pic d'activité ne modifie pas (ou peu) la topographie en marches et terrasses du substrat. De plus, la morphologie nanogranulaire des films formés sur les différents niveaux topographiques persiste dans ces conditions de polarisation. L'analyse comparative de la morphologie nanogranulaire des différents films montre que la taille des grains du film natif et du film pré-passif est inférieure à celle des grains du film passif indiquant que la croissance des grains est générée par la polarisation de la surface dans le domaine passif (*cf.* Tableau 3.4 et 5.3). Les différences de hauteurs entre les 3 niveaux topographiques mesurées dans les domaines pré-passif et passif sont plus élevées que celles mesurées sur le film d'oxyde natif par STM *ex situ*, confirmant les modifications topographiques de la surface liées à la transformation du film d'oxyde natif en film passif. Le niveau topographique haut (clair) devient localisé préférentiellement le long des bords de marches. Ces caractéristiques sont aussi observées sur notre alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100). De plus, nous avons observé que la destruction de

- 152 -

la topographie en marches et terrasses du substrat était induite par traitement cathodique prolongé (> 60 min) avant passivation de la surface (*cf.* 5.3.1 et 5.3.2).

Selon Massoud *et al.*, les différences de hauteur entre les 3 niveaux topographiques ainsi que la rugosité de la surface augmentent après vieillissement du film à l'état passif [Massoud, 2013]. Cependant, dans notre cas, les différences de hauteurs mesurées entre les 3 niveaux topographiques sur les terrasses diminuent après vieillissement à l'état passif pour tous les potentiels étudiés (*cf.* 5.3), suggérant que la surface formée dans le domaine passif devient plus homogène après vieillissement à l'état passif du fait du comblement des dépressions initialement formées. Ces valeurs des différences de hauteur sont nettement plus faibles que celles mesurées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) (*cf.* Tableau 5.1 et 5.3).

Selon Hashimoto *et al.*, le principal effet du molybdène serait de réduire la vitesse de dissolution des sites actifs par la formation d'oxyhydroxyde de molybdène ou de molybdates sur ces sites [Hashimoto, 1979]. Ces auteurs suggèrent que le film passif n'est pas uniforme mais contient des micro-pores, ou points faibles, où la dissolution serait localisée, et qui sont formés et repassivés de façon répétée. Les rôles du chrome et du molybdène dans l'augmentation de la résistance à la corrosion affecteraient la repassivation de ces micro-pores [Hashimoto, 1979 ; Hashimoto, 1979b]. Selon Ogawa *et al.*, le Mo dans le substrat se dissoudrait d'abord dans la solution, puis s'oxyderait en molybdate (probablement  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Les ions molybdates inhiberaient la dissolution localisée par adsorption sur les sites actifs exposés par la destruction partielle du film passif. Ainsi, les ions molybdate accéléreraient la repassivation de la partie détruite du film passif [Ogawa, 1978]. Les auteurs s'accordent pour dire que l'addition de molybdène diminue la densité de courant dans la région active d'environ un ordre de grandeur pour les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni [Rockel, 1973 ; Olefjord, 1980 ; Marcus, 1988 ; Castle, 1990 ; De Vito, 1992 ; Pardo, 2008]. Ils en ont conclu que le Mo accélère le processus de passivation. Nos données montrent que les différences entre niveaux topographiques, accentuées par dissolution, sont moindres en présence de Mo, y compris dans le domaine pré-passif où la dissolution perdure plus longtemps avant passivation de la surface. Elles corroborent donc cet effet accélérateur de Mo sur la passivation. En outre, nos données montrent une tendance marquée au comblement des hétérogénéités topographiques initiales induites par la dissolution transitoire lors de la

passivation. Cet effet, mis en parallèle avec l'enrichissement marqué en Mo de la partie externe de la couche induit par vieillissement dans le domaine passif, suggère que le Mo contribue à augmenter l'homogénéité nanostructurale de la surface passivée. Le Mo réduirait ainsi la densité de sites (ou points faibles) susceptibles de se dépassiver et augmenterait la résistance à la corrosion localisée.

Concernant la structure atomique du film passif, Massoud *et al.* ont observé par STM *in situ* la formation des zones cristallisées séparées par des zones non ordonnées sur la surface Fe-18Cr-13Ni(100) dans le domaine passif. Ils indiquent qu'un temps de polarisation (vieillissement) supérieur à 2~3 heures est nécessaire pour la formation des zones cristallisées. Le réseau cristallin observé est hexagonal, et en bon accord avec le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orienté suivant le plan de base (0001) [Massoud, 2013]. Dans notre cas, aucune structure cristallisée n'a pu être identifiée par des mesures STM *in situ* à plus haute résolution sur l'alliage Fe-Cr-Ni-Mo, même après 449 min de passivation. Ceci indique que les films passifs formés dans les conditions de passivation testées dans cette étude et similaires à celles testées pour l'alliage Fe-Cr-Ni ont une structure amorphe qui pourrait être celle de la partie externe de la couche passive.

## 5.5. Conclusion

Deux phénomènes conduisent aux modifications nanostructurales induites par passivation en milieu acide d'une surface d'acier inoxydable austénitique couverte par un film d'oxyde natif : i) la dissolution du film d'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent ; ii) la formation (croissance) du film passif.

A partir des données obtenues par STM *in situ* sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) et présentées dans ce chapitre, nous pouvons conclure que, dans les stades initiaux de passivation, la dissolution de l'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent est le phénomène prédominant. En effet, nous avons pu identifier la formation de dépressions sur les terrasses de l'alliage dès les premières images enregistrées après saut de potentiel dans les domaines pré-passif et passif (*cf.* 5.2 et 5.3.1). Dans le domaine pré-passif, ces dépressions, situées au centre des terrasses du fait d'une passivation préférentielle des bords de marches, s'élargissent, coalescent et s'approfondissent (*cf.* 5.2).

Avec l'augmentation du temps de passivation, le phénomène de dissolution s'atténue et la formation du film passif devient prédominante. Dans le domaine passif et pour tous les potentiels étudiés, nous avons observé un phénomène de croissance sur les niveaux bas et/ou intermédiaires situés entre les bords de marche pendant le vieillissement (*cf.* 5.3). Cette croissance a tendance à combler les dépressions formées initialement entre les bords des marches par dissolution. En conséquence, les dépressions élargies sont divisées en dépressions plus petites situées au centre des terrasses et similaires à celles observées par STM *ex situ* (*cf.* 4.3). Les structures qui ont tendance à combler les dépressions sont identifiables dans les domaines pré-passif et passif.

En outre, l'augmentation du potentiel dans le domaine passif accélère la passivation de la surface. A +750 mV/ESH, une topographie avec des dépressions résiduelles situées au centre des terrasses est identifiable dès la première image enregistrée, indiquant que le phénomène de dissolution s'est peu développé (*cf.* 5.3.3). Cette topographie évolue ensuite très peu.

La morphologie nanogranulaire des films observée *ex situ* sur les différents niveaux topographiques est confirmée par nos mesures *in situ*. Pendant le vieillissement, les grains coalescent entre eux pour former des agrégats et/ou des grains de taille plus importante. De plus, les différences de hauteurs mesurées sur les terrasses entre les trois niveaux topographiques deviennent plus faibles pour tous les potentiels étudiés (*cf.* 5.3), suggérant que la surface devient plus homogène lors du vieillissement à l'état passif.

Un effet observé du Mo est de promouvoir l'homogénéité nanostructurale de la surface passivée. En effet, les différences de hauteur entre niveaux topographiques sont atténuées par rapport à celles mesurées sur un acier inoxydable sans Mo. Par ailleurs, le comblement des dépressions induites par la dissolution initiale est favorisé en présence de Mo. Cette homogénéité morphologique accrue de la surface passivée pourrait contribuer à diminuer la densité de sites fragiles du film passif susceptible de se dépassiver et ainsi augmenter la résistance à l'initiation de la corrosion localisée.

Aucune structure cristallisée n'a pu être identifiée par des mesures STM *in situ* à plus haute résolution. Ceci confirme nos observations par STM *ex situ* (*cf.* 4.3) et indique que les films passifs formés dans les conditions de passivation testées dans cette étude, et similaires à celles testées pour l'alliage Fe-Cr-Ni, ont une structure amorphe au moins en surface. Ainsi,



un autre effet du Mo pourrait être de former une couche externe de molybdate qui empêcherait l'observation par STM de la couche interne d'oxyde de chrome éventuellement cristallisée.

## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif de mettre en lumière l'effet du molybdène sur la composition chimique et la nanostructure du film passif formé sur un acier inoxydable austénitique.

La première question était relative à la détermination de la composition chimique des films d'oxyde formés sur l'alliage. A partir des données ToF-SIMS et XPS obtenues sur une surface d'alliage monocristallin Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo orientée (100), nous pouvons conclure que le film d'oxyde natif formé à l'air ambiant et le film passif formé en milieu acide (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 500 mV/ESH peuvent être considérés comme ayant une structure duplex avec une couche externe et une couche interne. Pour le film d'oxyde natif, la couche externe est constituée essentiellement d'oxyde de fer (Fe<sup>3+(ox)</sup>) et la couche interne d'oxyde de chrome (Cr<sup>3+(ox)</sup>). Pour le film passif, la couche externe est constituée essentiellement d'oxyde et d'hydroxyde de fer (Fe<sup>3+(ox)</sup> et Fe<sup>3+(hyd)</sup>) et la couche interne d'oxyde et d'hydroxyde de chrome (Cr<sup>3+(ox)</sup> et Cr<sup>3+(hyd)</sup>). De plus, l'extrême surface du film passif semble plus hydratée que l'intérieur du film. L'épaisseur totale des films n'augmente pas sensiblement après passivation (1,8~1,9 nm) avec toutefois un épaissement de la couche interne enrichie en Cr et un amincissement de la couche externe enrichie en Fe. De plus, à partir des comparaisons avec le film d'oxyde natif et les films passifs formés sur l'alliage Fe-18Cr-13Ni(100), nous pouvons conclure que les épaisseurs totales des films sont pratiquement indépendantes de la présence de Mo.

Dans le film d'oxyde natif, le profil ToF-SIMS indique que le molybdène, mesuré à l'état d'oxydation +4 et +6 par XPS, est principalement présent dans la couche interne et pourrait être localisé préférentiellement à l'interface avec la couche externe. Dans le film passif, le molybdène, à l'état d'oxydation +4 et +6, est réparti de façon homogène dans la partie externe du film. La passivation provoque un net enrichissement en Mo concentré dans la couche externe des films passifs et le Mo à l'état d'oxydation +6 devient prédominant après passivation. Le vieillissement à l'état passif promeut l'enrichissement en molybdène et sa localisation vers l'extrême surface du film passif. De plus, nos données montrent que quand

Mo est présent dans l'alliage, il y a un enrichissement beaucoup plus prononcé en oxyde de chrome dans le film d'oxyde natif. Cependant, pour les films passifs, nous ne retrouvons pas ce phénomène.

Dans tous les films étudiés, le Cr à l'état +3 est très enrichi et l'oxyde de Ni n'est présent qu'à l'état de traces ( $< 1\%$  at.). L'alliage sous le film passif est légèrement appauvri en Cr, enrichi en Ni, mais ne semble pas enrichi de façon significative en Mo. L'enrichissement en Ni métallique est plus prononcé sous le film passif que sous le film d'oxyde natif.

La deuxième question était relative à l'effet éventuel du molybdène sur la structure à l'échelle nanométrique de surfaces d'aciers inoxydables passivées. Les caractéristiques topographiques des films obtenues par STM et AFM montrent que la polarisation anodique de la surface de l'alliage Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100) à l'état passif ne modifie pas (ou peu) la topographie en marches et terrasses du substrat mais modifie la morphologie nanostructurale de la surface. La présence de dépressions formées sur les terrasses confirme qu'il y a des sites, probablement appauvris en Cr, où une dissolution locale du film d'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent accompagne la formation du film passif. L'absence de dépressions aux bords de marches suggère que la dissolution locale accompagnant la formation du film passif y est atténuée, voire bloquée, par des bords de marches préférentiellement passivés car probablement enrichis en Cr. Ces caractéristiques topographiques sont similaires à celles observées en l'absence de Mo dans l'alliage. Compte tenu de la marge d'erreur sur les valeurs mesurées, le Mo n'a pas d'effet significatif sur les caractéristiques morphologiques des films passifs formés après 2 h et 20 h de passivation à 500 mV/ESH : les différences de hauteur entre les trois niveaux topographiques observés sur les terrasses, la profondeur des dépressions formées, et la taille latérale des grains du film passif sont peu sensibles à la présence de molybdène dans l'alliage.

Les spectres de conductance différentielle normalisée calculés à partir des mesures STS sur le film d'oxyde natif ainsi que sur les films passifs montrent clairement une bande interdite. La comparaison des valeurs de  $E_g$  mesurées par STS montre que la largeur de la bande interdite devient beaucoup plus élevée après passivation et vieillissement à l'état passif de la surface. Ceci est compatible avec l'enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  des films, démontré par nos mesures ToF-SIMS et XPS. La présence de Mo dans le film passif ne semble pas influencer

de façon significative les largeurs de bande interdite mesurées.

A partir des données obtenues par STM *in situ* sur la surface Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo(100), nous pouvons conclure que, dans les stades initiaux de passivation, la dissolution de l'oxyde natif et/ou de l'alliage sous-jacent est le phénomène prédominant. Avec l'augmentation du temps de passivation, le phénomène de dissolution s'atténue et la formation du film passif devient prédominante. Dans le domaine passif et pour tous les potentiels étudiés, nous avons observé un phénomène de croissance sur les niveaux bas et/ou intermédiaires situés entre les bords de marche pendant le vieillissement. Cette croissance a tendance à combler les dépressions creusées initialement entre les bords des marches par dissolution. En conséquence, les dépressions élargies sont divisées en dépressions plus petites situées au centre des terrasses et similaires à celles observées par STM *ex situ*. Les structures qui ont tendance à combler les dépressions sont identifiables dans les domaines pré-passif et passif. En outre, l'augmentation du potentiel dans le domaine passif accélère la passivation de la surface.

La morphologie nanogranulaire des films observée *ex situ* sur les différents niveaux topographiques est confirmée par nos mesures *in situ*. Pendant le vieillissement, les grains coalescent entre eux pour former des agrégats et/ou des grains de taille plus importante. De plus, les différences de hauteur mesurées sur les terrasses entre les 3 niveaux topographiques deviennent plus faibles pour tous les potentiels étudiés, suggérant que la surface devient plus homogène lors du vieillissement à l'état passif.

Un effet observé du Mo est de promouvoir l'homogénéité nanostructurale de la surface passivée. En effet, les différences de hauteur entre niveaux topographiques sont atténuées par rapport à celles mesurées sur un acier inoxydable sans Mo. Par ailleurs, le comblement des dépressions induites par la dissolution initiale est favorisé en présence de Mo. Cet effet, mis en parallèle avec l'enrichissement marqué en Mo de la partie externe de la couche induit par vieillissement dans le domaine passif, suggère que le Mo contribue à augmenter l'homogénéité nanostructurale de la surface passivée. Cette homogénéité morphologique accrue de la surface passivée pourrait contribuer à diminuer la densité de sites fragiles du film passif susceptibles de se dépassiver, et ainsi augmenter la résistance à l'amorçage de la corrosion localisée.

Concernant la structure atomique du film passif, aucune structure cristallisée n'a pu être identifiée en surface par des mesures STM *ex situ* et *in situ* à plus haute résolution. Ceci indique que les films passifs formés dans les conditions de passivation testées dans cette étude, et similaires à celles testées pour l'alliage Fe-Cr-Ni, ont une structure amorphe au moins en surface. Ainsi, un autre effet du Mo pourrait être de former une couche externe amorphe. Cette couche empêcherait l'observation par STM de la couche interne d'oxyde de chrome éventuellement cristallisée.

Parmi les perspectives ouvertes par ce travail, les mécanismes de l'effet du molybdène sur la protection de l'alliage en milieu chloruré pourraient être étudiés avec la même méthodologie, couplant les mesures électrochimiques et la caractérisation des surfaces *ex situ* (ToF-SIMS, XPS) et *in situ* (STM). Les surfaces de l'alliage monocristallin couvertes par le film d'oxyde natif présentent divers niveaux topographiques apparaissant comme potentiellement bien adaptées pour contrôler à l'échelle nanométrique les sites d'initiation de la corrosion localisée par piqûres. En effet, nos travaux suggèrent que l'enrichissement en chrome du film d'oxyde natif varie suivant les niveaux topographiques et on peut envisager que cette variation aura un effet sur la rupture du film passif qu'il serait ainsi possible de pré-localiser sur les niveaux les moins riches en chrome.

Par ailleurs, dans le cadre de l'étude de l'influence des paramètres matériaux, nous pouvons envisager deux directions pour des travaux complémentaires :

- Effet de l'orientation cristallographique. Il serait intéressant de pousser plus loin les investigations afin de travailler sur les relations susceptibles d'exister entre directions cristallographiques des terrasses du substrat et propriétés locales des films d'oxyde formés en surface.
- Effet de microstructure. Il serait également intéressant de poursuivre le travail sur des polycristaux et d'étudier l'effet des joints de grains sur la résistance à la corrosion des alliages inoxydables, à l'aide de techniques identiques ou analogues à celles mises en œuvre dans cette étude (*eg.* EC-STM).

## Annexes

### A1 – Effet tunnel et principe de la Microscopie à effet tunnel (STM)

Le principe de la Microscopie à effet tunnel est basé sur un phénomène bien connu de la mécanique quantique, l'effet tunnel.

#### Effet tunnel

Lorsqu'une particule arrive sur une barrière de potentiel, elle peut soit être réfléchie, soit traverser la barrière. Du point de vue de la mécanique classique, lorsque son énergie est supérieure à la barrière de potentiel ( $\Phi$ ), elle franchira l'obstacle, alors que, dans le cas contraire, elle sera réfléchie. Mais, en physique quantique, la particule peut traverser la barrière de potentiel par effet tunnel même si son énergie est faible. Tout se passe comme si les électrons traversaient la barrière par un tunnel.

En effet, la probabilité de présence d'un électron en dehors d'un solide conducteur n'est pas nulle. Pour extraire un électron de conduction du métal, on doit lui fournir l'énergie  $e\Phi$ . Entre deux surfaces métalliques mises l'une en face de l'autre, les potentiels des deux électrode ( $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ ) se combinent pour créer une barrière de potentiel. Cette probabilité s'écrit, pour une distance  $z$  et pour un électron d'énergie inférieure à  $e\Phi$  :

$$|\Psi|^2 = \left| Ae^{-2\pi z \frac{\sqrt{2m_0 e\Phi}}{h}} \right|^2 = \left| Ae^{-\frac{2\pi z}{\lambda}} \right|^2 \quad (\text{Equation A.1})$$

$A$  : Constante ;

$z$  : Distance électron-surface ;

$m_0$  : Masse de l'électron ;

$e\Phi$  : Travail de sortie, énergie à fournir à l'électron pour l'extraire de la surface ;

$h$  : Constante de Planck ;

$\lambda$  : Longueur d'onde associée à l'électron d'énergie  $e\Phi$ .

En appliquant l'approximation de Tersoff et Hamam [Tersoff, 1983], à savoir une faible tension, une basse température et une pointe possédant une symétrie sphérique à l'extrémité, l'intensité du courant tunnel ( $I_t$ ) est proportionnelle à  $|\Psi|^2$ . Le courant tunnel  $I_t$  est donc donné par l'Equation A.2 :

$$I_t = f(V_{Bias}) e^{-\frac{4\pi s \sqrt{2m_0 e \Phi s}}{h}} \quad (\text{Equation A.2})$$

$f(V_{Bias})$  : Fonction de la densité d'état dans les deux électrodes (V) ;

$s$  : Distance entre la pointe et l'échantillon (Å).

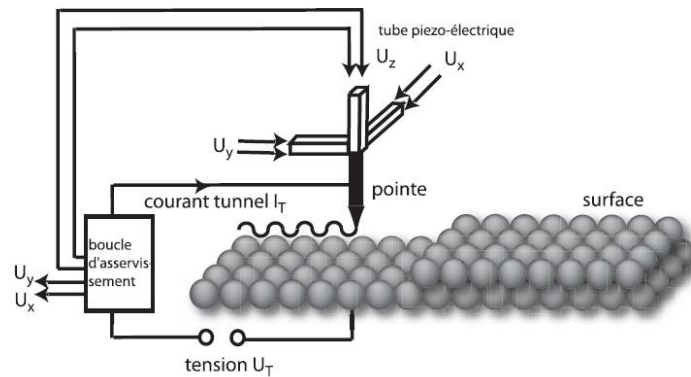
L'Equation A.2 du courant tunnel peut être transformée en Equation A.3, en première approximation.

$$I_t \approx f(V_{Bias}) e^{-1,025\sqrt{\Phi s}} \quad (\text{Equation A.3})$$

La fonction  $f(V_{Bias})$  traduit le fait que le courant tunnel augmente quand la différence de potentiel pointe-échantillon ( $V_{Bias}$ ) augmente. La variation exponentielle du courant tunnel avec  $s$  confère une très grande sensibilité à la mesure.

### Principe du STM

La Figure A.1 présente un schéma représentatif de fonctionnement du STM : une pointe métallique terminée par un ou plusieurs atomes est approchée au voisinage d'une surface métallique ou semi-conductrice. La distance entre la pointe et la surface est d'environ 1 nanomètre, ce qui correspond à quelques plans atomiques. Pour les électrons de la surface ou de l'échantillon, il est classiquement impossible de traverser l'intervalle de vide (tunnel de potentiel) qui sépare la pointe de la surface.



**Figure A.1 :** Représentation simplifiée du fonctionnement de STM

Toutefois cet intervalle est tellement fin que les électrons peuvent passer de la surface à la pointe (et réciproquement) par effet tunnel. Lorsqu'une faible tension  $U_T$  est appliquée entre la pointe et la surface, un courant tunnel  $I_T$  peut être mesuré (cf. Figure A.1). Ce courant décroît exponentiellement avec la distance entre la pointe et la surface. Il est possible de

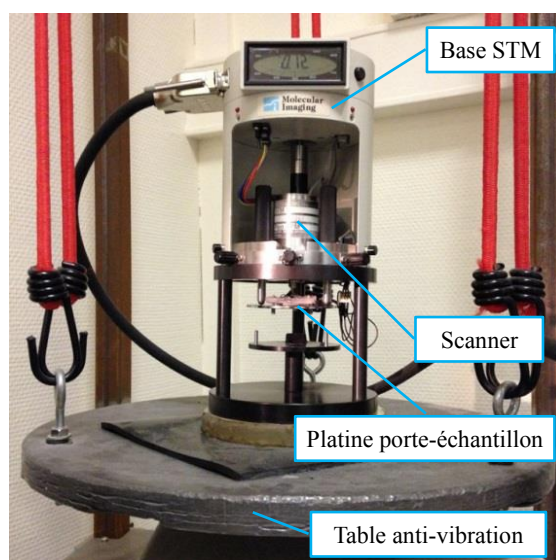
balayer la surface de l'échantillon en gardant soit la distance pointe-surface constante, soit le courant tunnel constant. Cela est possible en utilisant une boucle d'asservissement qui réagit à chaque modification du courant tunnel. On enregistre alors soit les variations du courant tunnel, soit les variations du déplacement vertical de la pointe. Lorsque la surface est scannée par des lignes parallèles, il est possible d'obtenir ainsi une représentation tridimensionnelle de la surface.

Deux modes de mesure peuvent être utilisés :

- (1) **Mode hauteur constante** : La distance entre la pointe et l'échantillon est fixe au cours du balayage. On enregistre, au cours de balayage, les variations du courant tunnel. Ce mode de fonctionnement est approprié uniquement pour l'étude de surface parfaitement plane au niveau atomique.
- (2) **Mode courant constant** : Un courant tunnel de référence est imposé et on mesure les variations de hauteurs (tension imposée sur la céramique piézo-électrique) permettant de garder ce courant. Ce mode de fonctionnement est le plus couramment utilisé. C'est celui utilisé dans notre étude.

### Appareillage

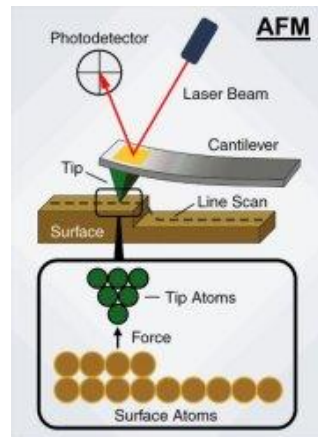
La Figure A.2 présente une photo du microscope à effet tunnel Pico SPM (*Molecular Imaging, USA*) utilisé dans cette étude.



**Figure A.2** : Photo du microscope à effet tunnel Pico SPM (*Molecular Imaging, USA*)



## A2 – Principe de la microscopie à force atomique (AFM)



**Figure A.3 :** Schéma représentatif du fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est basée sur la mesure des forces atomiques attractives ou répulsives entre deux atomes. Son principe consiste à cartographier, par balayage, la force d'interaction mesurée localement entre un agrégat atomique (la pointe) et la surface en regard pour reconstituer un profil morphologique de la surface.

La pointe est solidaire d'un bras de levier (*cantilever*). Lorsque celle-ci s'approche de la surface en regard, différentes interactions se produisent et mettent en jeu les forces de Van der Waals, les forces entre dipôles électrostatiques instantanés ou induits. Il en résulte une flexion  $\Delta z$  du levier qui, grâce à la loi de Hooke ( $F = -k \cdot \Delta z$  où  $k$  est la constante de raideur du levier), permet une mesure directe de la force.

La flexion du bras de levier est mesurée par déflexion d'un faisceau laser réfléchi à l'arrière de celui-ci. Un système de rétroaction permet de réaliser des images topographiques à déflexion (force) constante.

L'AFM peut fonctionner dans les 2 modes suivantes :

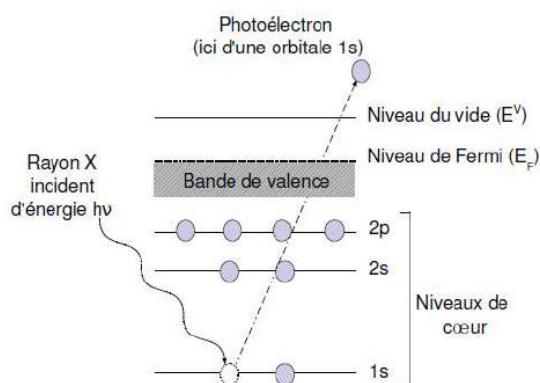
- (1) **Le mode contact :** Les principales forces mises en jeu dans ce mode sont répulsives et à courtes distances. Le levier, souple et long, possède une constante de raideur faible. La rétroaction s'applique sur la force appliquée.
- (2) **Le mode contact intermittent (ou tapping ®) :** Ce mode consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance et avec une amplitude prédéterminée. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude d'oscillation décroît. La rétroaction s'applique alors sur l'amplitude d'oscillation du levier qui doit rester constante.

L'appareillage utilisé dans cette étude est de marque *Agilent Technologies* (Modèle 5500).

### A3 – Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

#### Principe XPS

Le principe de XPS est basé sur l'effet photoélectrique (*cf.* Figure A.4).



**Figure A.4 :** Principe de la photoémission

Lors d'une excitation d'un atome par un photon X, l'atome reçoit l'énergie  $h\nu$  et émet un photoélectron. L'électron émis étant lié à l'atome avec une énergie de liaison  $E_l$  est éjecté avec une énergie cinétique  $E_c$ . Ces énergies sont reliées par l'équation suivante :

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi_s \quad (\text{Equation A.4})$$

avec :

$E_l$  : énergie de liaison définie par rapport au niveau de Fermi. Caractéristique d'un niveau électronique d'un atome donné, cette énergie de liaison des électrons de cœur est modifiée lors de la création d'une liaison chimique. Elle permet donc d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de l'élément détecté.

$E_c$  : énergie cinétique mesurée par l'analyseur ;

$\Phi_s$  : travail de sortie du spectromètre (énergie minimale nécessaire pour que l'électron puisse s'échapper du métal) ;

Les photoélectrons émis doivent parcourir une certaine distance avant d'atteindre la surface du matériau. Au cours de leur parcours, ils peuvent subir des collisions inélastiques, réduisant leur énergie cinétique. Le libre parcours moyen inélastique ( $\lambda$ ) des photoélectrons est la distance moyenne parcourue entre deux collisions inélastiques successives. Les

photoélectrons émis ne proviennent donc que des couches de surface. En effet, 95% de l'intensité d'un signal XPS provient d'une profondeur de  $3\lambda$ , si l'on analyse les photoélectrons selon la normale à l'échantillon.

### **Spectres XPS et expression de l'intensité des signaux**

Un spectre XPS présente l'intensité des photoélectrons, exprimé en coups par seconde (CPS), en fonction de l'énergie de liaison ( $E_l$ ), qui est caractéristique d'un niveau électronique d'un atome donné, et fournit également des informations sur l'environnement chimique de l'élément détecté. En effet, selon la nature des espèces chimiques liées à l'atome étudié, les pics de niveau de cœur peuvent subir des variations de position de 0,1 à 10 eV. Cet effet, nommé déplacement chimique, permet d'obtenir des informations sur des états de valence et de degré d'oxydation différents.

L'intensité des photoélectrons  $I_N^M$  (émis par un élément N dans une matrice M) dépend de paramètres spécifiques au spectromètre et à l'échantillon. Elle peut être s'exprimer par l'équation suivante :

$$I_N^M = k \cdot T(E_c) \cdot \sigma_N \cdot \int D_N^M(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin\theta}\right) dz \quad (\text{Equation A.5})$$

$I_N^M$ : intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M ;

$k$  : constante caractéristique du spectromètre qui inclut le flux de photons, l'aire analysée de l'échantillon, et le rendement du détecteur ;

$T(E_c)$  : facteur de transmission de l'analyseur (dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé) ;

$\sigma_N$  : section efficace de photoionisation pour l'élément N (dépend du niveau de cœur étudié) ;

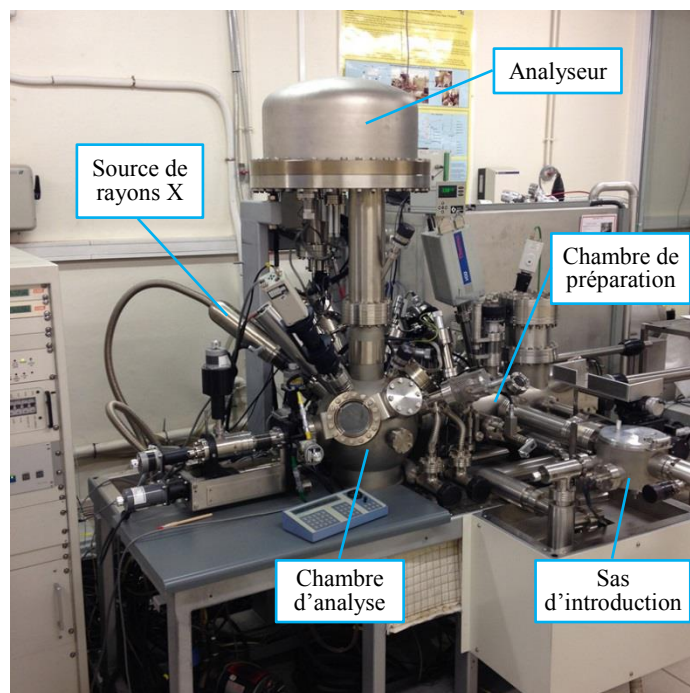
$D_N^M(z)$ : densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur  $z$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) ;

$\lambda_N^M$ : libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément N dans la matrice M (nm) ;

$\theta$  : angle d'émergence (angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés) ;

### **Appareillage**

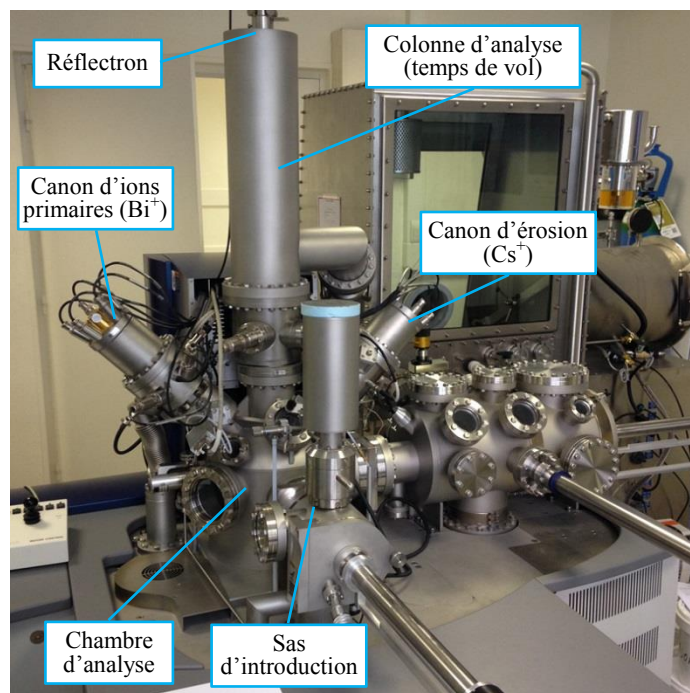
La Figure A.5 présente une photo du spectromètre ESCALAB 250 de *Thermo Electron Corporation* utilisé dans cette étude.



**Figure A.5** : Photo du spectromètre XPS ESCALAB 250 de *Thermo Electron Corporation*

#### **A4 – Principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)**

La spectrométrie ToF-SIMS est une technique d'analyse chimique de surface qui permet de détecter tous les éléments chimiques (y compris les isotopes), et d'apporter une information chimique via la détection d'agrégats (*clusters*), fragments ou molécules, avec une très grande sensibilité (ppm voire ppb) et une grande résolution en masse ou latérale. La Figure A.6 présente une photo du spectromètre ToF-SIMS utilisé dans cette étude.



**Figure A.6 :** Photo du spectromètre TOF.SIMS 5 (ION-TOF GmbH)

La surface de l'échantillon est bombardée par des ions primaires lourds ( $\text{Bi}^+$  dans notre étude). Parmi les espèces secondaires, une majorité des particules émises sont électriquement neutres et une petite proportion est pulvérisée sous formes d'ions chargés positivement ou négativement. Les ions secondaires résultants du bombardement d'ions primaires sont accélérés dans le spectromètre, où ils sont analysés en masse grâce à la mesure de leur temps de vol depuis la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur.

A énergies cinétiques égales ( $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ ), les ions secondaires se différencient, pendant leur voyage dans l'analyseur, par leur vitesse ( $v$ ) et leur rapport masse sur charge ( $m/e$  ou  $m/q$ ) : les ions les plus légers arriveront plus rapidement sur le détecteur que les ions plus lourds. Pour un pulse d'ions primaires, les rapports masse/charge des ions secondaires seront calculés par conversion du temps de vol nécessaire pour arriver jusqu'au détecteur (on peut rechercher des masses d'ions jusqu'à 10000 unités). La résolution en masse est souvent donnée par le pouvoir séparatif  $M/\Delta M$ . Un pouvoir séparatif de 10000, qui correspond aux spécifications des spectromètres ToF-SIMS actuels, signifie que l'on peut séparer, par exemple, des ions de masse 100,00 et 100,01 (soit 100/0,01).

Il y a trois modes d'analyse en ToF-SIMS :

**(1) Analyse élémentaire et moléculaire (spectroscopie de surface) :** Dans ce mode,

seule les 2 à 3 couches atomiques les plus externes d'un matériau sont analysées ( $< 1$  nm). L'impact du faisceau d'ions primaires avec la surface induit des cascades collisionnelles, qui permettent, entre autres phénomènes, la désorption des ions secondaires caractéristiques de la surface. Les ions secondaires émis sont extraits vers l'analyseur à temps de vol (ToF) en appliquant une haute tension entre la surface et l'analyseur. Le faisceau d'ions primaires est pulsé, (les pulses sont très courts, généralement de l'ordre d'1 nanoseconde) et les spectres se construisent par la collecte, pendant un temps beaucoup plus long (dépendant de la masse la plus élevée que l'on souhaite collecter) de l'ordre de la centaine de microsecondes, des ions secondaires.

**(2) Analyse élémentaire et moléculaire (imagerie de surface) :** A plus basse résolution en masse (on privilégie alors la focalisation du faisceau d'ions primaires), on peut générer des images chimiques en transformant, pour une masse donnée (ou un rapport masse/charge donné) l'intensité du signal en un pixel de couleur, pendant que le faisceau d'ions primaires balaie la surface de l'échantillon. En fait, chaque pixel d'une image correspond à un spectre, et on peut générer autant d'images que de masses d'intérêt.

**(3) Analyse en profondeur par profil de surface :** Il est possible de réaliser par ToF-SIMS des profils en profondeur, par érosion ionique de couches minces allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Dans ce cas, un canon ionique opère en courant continu (mode DC) pendant la phase d'érosion ionique (qui enlève quelques couches de matériaux), et un second canon ionique opère en mode pulsé pour la phase d'analyse de la surface. Réaliser des profils par érosion ionique permet d'enregistrer, très rapidement (en comparaison avec les profils par XPS par exemple) des informations simultanées sur toutes les espèces d'intérêt (en fait sur toutes les masses ou toutes les rapports masse/charge accessibles), à très haute résolution en masse, et à haute résolution en profondeur (de l'ordre de la monocouche atomique).



## Références

### - A -

**[Abreu, 2004]**\_C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez  
High Frequency Impedance Spectroscopy Study of Passive Films Formed on AISI 316  
Stainless Steel in Alkaline Medium  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572, 335-345 (2004)

**[Ameer, 2004]**\_M. A. Ameer, A. M. Fekry, F. El-Taib Heakal  
Electrochemical Behaviour of Passive Films on Molybdenum-Containing Austenitic Stainless  
Steels in Aqueous Solutions  
*Electrochimica Acta*, 50, 43-49 (2004)

**[Asami, 1978]**\_K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira  
An XPS Study of the Passivity of A Series of Iron-Chromium Alloys in Sulphuric Acid  
*Corrosion Science*, 18, 151-160 (1978)

**[Asami, 1979]**\_K. Asami and K. Hashimoto  
An X-Ray Photo-electron Spectroscopic Study of Surface Treatments of Stainless Steels  
*Corrosion Science*, 19, 1007-1017 (1979)

**[Asami, 1980]**\_K. Asami, M. Naka, K. Hashimoto, and T. Masumoto  
Effect of Molybdenum on the Anodic Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-B Alloys in  
Hydrochloric Acid  
*Journal of The Electrochemical Society*, 127 (10), 2130-2138 (1980)

### - B -

**[Barnes, 1972]**\_G. J. Barnes, A. W. Aldag, and R. C. Jerner  
Surface Concentration of Molybdenum in Types 316 and 304 Stainless Steel by Auger  
Electron Spectroscopy  
*Journal of The Electrochemical Society*, 119 (6), 684-686 (1972)

**[Bojinov, 2001]**\_M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm  
Influence of Molybdenum on the Conduction Mechanism in Passive Films on Iron-Chromium  
Alloys in Sulphuric Acid Solution  
*Electrochimica Acta*, 46, 1339-1358 (2001)

**[Brooks, 1986]**\_A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu  
On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel  
*Journal of The Electrochemical Society*, 133 (12), 2459-2464 (1986)

**[Bulman, 1973]**\_G. M. Bulman and A. C. C. Tseung



An Ellipsometric Study of Passive Film Growth on Stainless Steel  
*Corrosion Science*, 13, 531-544 (1973)

- C -

**[Calinski, 1989]**\_C. Calinski and H.-H. Strehblow  
ISS Depth Profiles of the Passive Layer on Fe/Cr Alloys  
*Journal of The Electrochemical Society*, 136 (5), 1328-1331 (1989)

**[Castle, 1977]**\_J. E. Castle and C. R. Clayton  
The Use of X-Ray Photo-Electron Spectroscopy in the Analyses of Passive Layers on Stainless Steel  
*Corrosion Science*, 17, 7-26 (1977)

**[Castle, 1989]**\_J. E. Castle and J. H. Qiu  
A Co-ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy - I . Characterization of the Passive Film  
*Corrosion Science*, 29 (5), 591-603 (1989)

**[Castle, 1989b]**\_J. E. Castle and J. H. Qiu  
A Co-ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy - II . Growth Kinetics of the Passive Film  
*Corrosion Science*, 29 (5), 605-616 (1989)

**[Castle, 1990]**\_J. E. Castle and J. H. Qiu  
The Application of ICP-MS and XPS to Studies of Ion Selectivity during Passivation of Stainless Steels  
*Journal of The Electrochemical Society*, 137 (7), 2031-2038 (1990)

**[Chung, 2003]**\_O. N. Chung and S. Chung  
Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Studies of the Oxide Nanofilms on the Stainless Steel Surface  
*Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21 (4), 1297-1300 (2003)

**[Clayton, 1986]**\_C. R. Clayton and Y. C. Lu  
A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition  
*Journal of The Electrochemical Society*, 133 (12), 2465-2473 (1986)

**[Clayton, 1989]**\_C. R. Clayton and Y. C. Lu  
A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steels - III. The Mechanism of  $\text{MoO}_4^{2-}$  Formation and Incorporation  
*Corrosion Science*, 29 (7), 881-898 (1989)

- D -

**[De Vito, 1992]**\_E. De Vito and P. Marcus

XPS Study of Passive Films Formed on Molybdenum-Implanted Austenitic Stainless Steels  
*Surface and Interface Analysis*, 19, 403-408 (1992)

**[Di Quarto, 1990]**\_F. Di Quarto, S. Piazza and C. Sunseri

A Photocurrent Spectroscopic Investigation of Passive Films on Chromium  
*Corrosion Science*, 31, 721-726 (1990)

**[Diawara, 2006]**\_B. Diawara, Y.-A. Beh, P. Marcus

Atomistic Simulation of the Passivation of Iron-Chromium Alloys Using Calculated Local Diffusion Activation Barriers  
*Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, 651-657 (2006)

**- E -**

**[Elbiache, 1990]**\_A. Elbiache and P. Marcus

Adsorption and Surface Segregation of Sulphur on Fe-17Cr-12.6Ni(100) and Fe-17Cr-14.5Ni-2.3Mo(100) Alloys  
*Applied Surface Science*, 45, 49-55 (1990)

**[Elbiache, 1992]**\_A. Elbiache and P. Marcus

The Role of Molybdenum in the Dissolution and the Passivation of Stainless Steels with Adsorbed Sulphur  
*Corrosion Science*, 33 (2), 261-269 (1992)

**- F -**

**[Fan, 1989]**\_F.-R. F. Fan and A. J. Bard

*In Situ* Scanning Tunneling Microscopic Study of the Corrosion of Type 304L Stainless Steel in Aqueous Chloride Media  
*Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1), 166-170 (1989)

**[Feenstra, 1987]**\_R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein

Tunneling Spectroscopy of the Si(111) 2×1 Surface  
*Surface Science*, 181, 295-306 (1987)

**[Feng, 2010]**\_Z.-C. Feng, X.-Q. Cheng, C.-F. Dong, L. Xu, X.-G. Li

Passivity of 316L Stainless Steel in Borate Buffer Solution Studied by Mott-Schottky Analysis, Atomic Absorption Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy  
*Corrosion Science*, 52, 3646-3653 (2010)

**- G -**

**[Galtayries, 2010]**\_A. Galtayries, M.-H. Hu, K. Le Guen, J.-M. André, P. Jonnard, E.

Meltchakov, C. Hecquet and F. Delmotte

Nanometer-Designed Al/SiC Periodic Multilayers: Characterization by a Multi-technique Approach

*Surface and Interface Analysis*, 42, 653-657 (2010)

- H -

**[Habazaki, 1992]**\_H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto

The Corrosion Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-P-C and Fe-Cr-W-P-C Alloys in 6 M HCl Solution

*Corrosion Science*, 33 (2), 225-236 (1992)

**[Hakiki, 1995]**\_N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot and M. D. C. Belo

The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels

*Corrosion Science*, 37 (11), 1809-1822 (1995)

**[Hakiki, 1998]**\_N. E. Hakiki, M. D. C. Belo, A. M. P. Simões and M. G. S. Ferreira

Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels - Influence of the Alloying Elements

*Journal of The Electrochemical Society*, 145 (11), 3821-3829 (1998)

**[Halada, 1991]**\_G. P. Halada and C. R. Clayton

Photoreduction of Hexavalent Chromium during X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Electrochemical and Thermal Films

*Journal of The Electrochemical Society*, 138 (10), 2921-2927 (1991)

**[Hashimoto, 1979]**\_K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto

An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study on the Role of Molybdenum in Increasing the Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in HCl

*Corrosion Science*, 19, 3-14 (1979)

**[Hashimoto, 1979b]**\_K. Hashimoto and K. Asami

An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study of the Passivity of Ferritic 19Cr Stainless Steels in 1N HCl

*Corrosion Science*, 19, 251-260 (1979)

**[Hashimoto, 2007]**\_K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama

The Role of Corrosion-Resistant Alloying Elements in Passivity

*Corrosion Science*, 49, 42-52 (2007)

**[Hultquist, 1987]**\_G. Hultquist, M. Seo, T. Leitner, C. Leygraf and N. Sato

The Dissolution Behaviour of Iron, Chromium, Molybdenum and Copper from Pure Metals and from Ferritic Stainless Steels

*Corrosion Science*, 27 (9), 937-946 (1987)

- I -

**[Ibe, 1990]**\_J. P. Ibe, P. P. Bey Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton  
On the Electrochemical Etching of Tips for Scanning Tunneling Microscopy  
*Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8 (4), 3570-3575 (1990)

- J -

**[Jin, 1990]**\_S. Jin and A. Atrens  
Passive Films on Stainless Steels in Aqueous Media  
*Applied Physics A*, 50, 287-300 (1990)

- K -

**[Kirchheim, 1989]**\_R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote and U. Stolz  
The Passivity of Iron-Chromium Alloys  
*Corrosion Science*, 29 (7), 899-917 (1989)

- L -

**[Lang, 1986]**\_N. D. Lang  
Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope  
*Physical Review B*, 34 (8), 5947-5950 (1986)

**[Legrand, 2002]**\_M. Legrand, B. Diawara, J.-J. Legendre, P. Marcus  
Three-dimensional Modelling of Selective Dissolution and Passivation of Iron-Chromium Alloys  
*Corrosion Science*, 44, 773-790 (2002)

**[Leygraf, 1979]**\_C. Leygraf, G. Hultquist, I. Olefjord, B.-O. Elfström, V. M. Knyazheva, A. V. Plaskeyev and YA. M. Kolotyarkin  
Selective Dissolution and Surface Enrichment of Alloy Components of Passivated Fe18Cr and Fe18Cr3Mo Single Crystals  
*Corrosion Science*, 19, 343-357 (1979)

**[Lu, 1985]**\_Y. C. Lu and C. R. Clayton  
Evidence for a Bipolar Mechanism of Passivity in Mo Bearing Stainless Steels  
*Journal of The Electrochemical Society*, 2517-2518 (1985)

**[Lu, 1989]**\_Y. C. Lu, C. R. Clayton and A. R. Brooks  
A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steels - II. The Influence of Aqueous Molybdate  
*Corrosion Science*, 29 (7), 863-880 (1989)

**[Lumsden, 1972]**\_J. B. Lumsden and R. W. Staehle

Application of Auger Electron Spectroscopy to the Determination of the Composition of Passive Films on Type 316 SS

*Scripta Metallurgica*, 6, 1205-1208 (1972)

- M -

**[Macdonald, 1992]**\_D. D. Macdonald

The Point Defect Model for the Passive State

*Journal of The Electrochemical Society*, 139 (12), 3434-3449 (1992)

**[Marcus, 1988]**\_P. Marcus and I. Olefjord

A Round Robin on Combined Electrochemical and AES/ESCA Characterization of the Passive Films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo Alloys

*Corrosion Science*, 28 (6), 589-602 (1988)

**[Marcus, 1992]**\_P. Marcus and J. M. Grimal

The Anodic Dissolution and Passivation of Ni-Cr-Fe Alloys Studied by ESCA

*Corrosion Science*, 33 (5), 805-814 (1992)

**[Marcus, 1998]**\_P. Marcus

Surface Science Approach of Corrosion Phenomena

*Electrochimica Acta*, 43 (1-2), 109-118 (1998)

**[Massoud, 2012]**\_T. Massoud

Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable

*Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2012)

**[Massoud, 2013]**\_T. Massoud, V. Maurice, L. H. Klein, and P. Marcus

Nanoscale Morphology and Atomic Structure of Passive Films on Stainless Steel

*Journal of The Electrochemical Society*, 160 (6), C232-C238 (2013)

**[Maurice, 1994]**\_V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus

XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces

*Journal of The Electrochemical Society*, 141 (11), 3016-3027 (1994)

**[Maurice, 1996]**\_V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus

XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces

*Journal of The Electrochemical Society*, 143 (4), 1182-1200 (1996)

**[Maurice, 1998]**\_V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus

X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces

*Journal of The Electrochemical Society*, 145 (3), 909-920 (1998)

**[Maurice, 2000]**\_ V. Maurice, H.-H. Strehblow, P. Marcus  
In Situ STM Study of the Initial Stages of Oxidation of Cu(111) in Aqueous Solution  
*Surface Science*, 458, 185-194 (2000)

**[Maurice, 2012]**\_ V. Maurice, P. Marcus  
Passive Films at the Nanoscale  
*Electrochimica Acta*, (2012)

**[Mazenc, 2013]**\_ A. Mazenc  
Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes  
*Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie* (2013)

**[Mcbee, 1972]**\_ C. L. Mcbee and J. Kruger  
Nature of Passive Films on Iron-Chromium Alloys  
*Electrochimica Acta*, 17, 1337-1341 (1972)

**[Mischler, 1991]**\_ S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu and D. Landolt  
The Chemical Composition of the Passive Film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo Studied by AES, XPS and SIMS  
*Corrosion Science*, 32 (9), 925-944 (1991)

**[Montemor, 1999]**\_ M. F. Montemor, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, M. D. C. Belo  
The Role of Mo in the Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stainless Steels  
*Corrosion Science*, 41, 17-34 (1999)

- N -

**[Nanjo, 1997]**\_ H. Nanjo, R. C. Newman, N. Sanada  
Atomic Images of 304SS Surface After Electrochemical Treatments  
*Applied Surface Science*, 121/122, 253-256 (1997)

- O -

**[Oblonsky, 1998]**\_ L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, and H. S. Isaacs  
In Situ Determination of the Composition of Surface Films Formed on Fe-Cr Alloys  
*Journal of The Electrochemical Society*, 145 (6), 1922-1932 (1998)

**[Ogawa, 1978]**\_ H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, and H. Okada  
Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behavior of Stainless Steels  
*Corrosion*, 34 (2), 52-60 (1978)

**[Okamoto, 1970]**\_G. Okamoto and T. Shibata  
Stability of Passive Stainless Steel in Relation to the Potential of Passivation Treatment  
*Corrosion Science*, 10, 371-378 (1970)

**[Okamoto, 1973]**\_G. Okamoto  
Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and Its Function  
*Corrosion Science*, 13, 471-489 (1973)

**[Olefjord, 1980]**\_I. Olefjord  
The Passive State of Stainless Steels  
*Materials Science and Engineering*, 42, 161-171 (1980)

**[Olefjord, 1982]**\_I. Olefjord and B.-O. Elfström  
The Composition of the Surface During Passivation of Stainless Steels  
*Corrosion*, 38 (1), 46-52 (1982)

**[Olefjord, 1985]**\_I. Olefjord, B. Brox, and U. Jelvestam  
Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA  
*Journal of The Electrochemical Society*, 132 (12), 2854-2861 (1985)

**[Olefjord, 1990]**\_I. Olefjord and L. Wegrelus  
Surface Analysis of Passive State  
*Corrosion Science*, 31, 89-98 (1990)

**[Olsson, 2003]**\_C.-O. A. Olsson, D. Landolt  
Passive Films on Stainless Steels - Chemistry, Structure and Growth  
*Electrochimica Acta*, 48, 1093-1104 (2003)

- P -

**[Pardo, 2008]**\_A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina  
Effect of Mo and Mn Additions on the Corrosion Behaviour of AISI 304 and 316 Stainless Steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
*Corrosion Science*, 50, 780-794 (2008)

**[Pardo, 2008b]**\_A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina  
Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels - Combining Effects of Mn and Mo Additions  
*Corrosion Science*, 50, 1796-1806 (2008)

**[Prietsch, 1991]**\_M. Prietsch, A. Samsavar, and R. Ludeke  
Structural and Electronic Properties of the Bi/GaP(110) Interface  
*Physical Review B*, 43 (14), 11850-11856 (1991)

- R -

**[Rockel, 1973]**\_M. B. Rockel

The Effect of Molybdenum on the Corrosion Behavior of Iron-Chromium Alloys  
*Corrosion*, 29 (10), 393-396 (1973)

**[Ryan, 1994]**\_M. P. Ryan, R. C. Newman, and G. E. Thompson

Atomically Resolved STM of Oxide Film Structures on Fe-Cr Alloys during Passivation in Sulfuric Acid Solution  
*Journal of The Electrochemical Society*, 141 (12), L164-L165 (1994)

- S -

**[Sakashita, 1978]**\_M. Sakashita and N. Sato

"Passivity of Metals", R. P. Frankenthal and J. Kruger, Editors, p. 479, The Electrochemical Society, Corrosion Monograph Series, Princeton, NJ (1978)

**[Schmuki, 1992]**\_P. Schmuki and H. Böhni

Metastable Pitting and Semiconductive Properties of Passive Films  
*Journal of The Electrochemical Society*, 139 (7), 1908-1913 (1992)

**[Schmuki, 1998]**\_P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Böhni, and T. Stenberg

Electrochemical Behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Artificial Passive Films Studied by In Situ XANES  
*Journal of The Electrochemical Society*, 145 (3), 791-801 (1998)

**[Selloni, 1985]**\_A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen

Voltage-dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal Surface: Graphite  
*Physical Review B*, 31 (4), 2602-2605 (1985)

**[Seyoux, 2005]**\_A. Seyoux, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus

In Situ Scanning Tunneling Microscopic Study of the Initial Stages of Growth and of the Structure of the Passive Film on Ni(111) in 1 mM NaOH(aq)  
*Journal of Solid State Electrochemistry*, 9, 337-346 (2005)

**[Seyoux, 2011]**\_A. Seyoux, G. S. Frankel, N. Missert, K. A. Unocic, L. H. Klein, A. Galtayries, and P. Marcus

ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films  
*Journal of The Electrochemical Society*, 158 (6), C165-C171 (2011)

**[Sieradzki, 1986]**\_K. Sieradzki, R. C. Newman

A Percolation Model for Passivation in Stainless Steels  
*Journal of The Electrochemical Society*, 1979-1980 (1986)

**[Stoychev, 2002]**\_D. Stoychev, P. Stefanov, D. Nicolova, I. Valov, Ts. Marinova



Chemical Composition and Corrosion Resistance of Passive Chromate Films Formed on Stainless Steels 316 L and 1.4301

*Materials Chemistry and Physics*, 73, 252-258 (2002)

**[Sugimoto, 1977]**\_K. Sugimoto and Y. Sawada

The Role of Molybdenum Additions to Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Acid Chloride Solutions

*Corrosion Science*, 17, 425-445 (1977)

**[Sunseri, 1987]**\_C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola, and F. Di Quarto

A Photocurrent Spectroscopic Investigation of Passive Films on Ferritic Stainless Steels

*Journal of The Electrochemical Society*, 134 (10), 2410-2416 (1987)

- T -

**[Tan, 1995]**\_M.-W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto

The Effect of Air Exposure on the Corrosion Behavior of Amorphous Fe-8Cr-Mo-13P-7C Alloys in 1 M HCl

*Corrosion Science*, 37 (8), 1289-1301 (1995)

**[Tersoff, 1983]**\_J. Tersoff and D. R. Hamann

Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope

*Physical Review Letters*, 50 (25), 1998-2001 (1983)

**[Tersoff, 1985]**\_J. Tersoff and D. R. Hamann

Theory of the Scanning Tunneling Microscope

*Physical Review B*, 31 (2), 805-813 (1985)

**[Thierry, 1988]**\_D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta, and A. Hugot-Le Goff

*In-Situ* Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals

*Journal of The Electrochemical Society*, 135 (2), 305-310 (1988)

- V -

**[Virtanen, 1995]**\_S. Virtanen, P. Schmuki, H. Böhni, P. Vuoristo and T. Mäntylä

Artificial Cr- and Fe-Oxide Passive Layers Prepared by Sputter Deposition

*Journal of The Electrochemical Society*, 142 (9), 3067-3072 (1995)

- W -

**[Wijesinghe, 2006]**\_T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood

Characterisation of Passive Films on 300 Series Stainless Steels

*Applied Surface Science*, 253, 1006-1009 (2006)

**[Yang, 1984]**\_ W. Yang, R.-C. Ni, H.-Z. Hua and A. Pourbaix  
The Behavior of Chromium and Molybdenum in the Propagation Process of Localized Corrosion of Steels  
*Corrosion Science*, 24 (8), 691-707 (1984)

**[Yang, 1994]**\_ W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus  
Chemical Composition, Chemical States, and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on an Fe-17%Cr Alloy  
*Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1), 111-116 (1994)

**[Yang, 1994b]**\_ W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus  
Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution  
*Journal of The Electrochemical Society*, 141 (10), 2669-2676 (1994)

**[Yaniv, 1977]**\_ A. E. Yaniv and J. B. Lumsden and R. W. Staehle  
The Composition of Passive Films on Ferritic Stainless Steels  
*Journal of The Electrochemical Society*, 124 (4), 490-496 (1977)

**[Young, 1987]**\_ E. W. A. Young, J. H. Gerretsen and J. H. W. de Wit  
The Oxygen Partial Pressure Dependence of the Defect Structure of Chromium(III) Oxide  
*Journal of The Electrochemical Society*, 134 (9), 2257-2260 (1987)